

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293837

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/12  
C08F 8/00  
G02B 5/20  
G03F 7/038

(21)Application number : 2001-137923

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

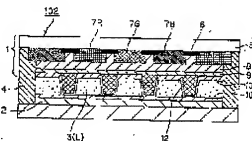
(72)Inventor : HAYASHI SHINJI  
SEGA SHUNSUKE  
NAKAMURA KAZUHIKO

## (54) HARDENABLE RESIN AND ITS PRODUCTION METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel hardenable resin which can control the content of a radical polymerizable group such as an alicyclic group which contributes to heat resistance and strength, an alkali-soluble group and a (meth)acryloyl group which contributes to the harden ability or the like.

SOLUTION: The resin comprises an alicyclic hydrocarbon group-containing copolymer having a molecular structure in which the constituent units having the pendant structures equipped with each of a specific alicyclic hydrocarbon group, an acid functional group and the radical polymerizable group are linked. A coating composition contains the resin. The composition is coated to a substrate and subjected to the selective exposure using a photomask or the like and the photohardening. The composition is very suitable for forming a colored layer, protective layer and pillar spacer of a color filter.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-293837

(P2002-293837A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テレポート(参考)
C 0 8 F 220/12		C 0 8 F 220/12	2 H 0 2 5
8/00		8/00	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数30 書面 (全 63 頁)

(21)出願番号 特願2001-137923(P2001-137923)

(22)出願日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 林 慎二

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 瀬賀 俊介

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

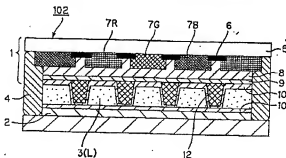
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 硬化性樹脂及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 耐熱性及強度に貢献する脂環基や、アルカリ可溶性基、及び、硬化性に寄与する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量の制御可能な新規な硬化性樹脂を提供する。

【解決手段】 特定の脂肪族環状炭化水素基を備えたペンダント構造を有する構成単位と、酸性官能基を備えたペンダント構造を有する構成単位と、ラジカル重合性基を備えたペンダント構造を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなる硬化性樹脂、及び、当該硬化性樹脂を含有する塗工用組成物。この塗工用組成物を基板上に塗工し、フォトマスクなどを用いて選択的露光を行い光硬化させる。この塗工用組成物はカラーフィルターの着色層、保護層、柱状スペーサを形成するのに非常に適している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、下記式 1 で表される脂肪酸環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪酸環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、硬化性樹脂。

【化 1】 (式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、A は、下記式 2 a 乃至 2 d のいずれかで表される連結構造であり、B は、炭素数 6 以上の脂肪酸環状炭化水素基である。)

【化 2】

【化 3】

【化 4】

【化 5】 (式中、 $R^1$  は、炭素数 1～4 のアルキレン基であり、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基である。また、\* は主鎖側の結合を表し、\*\* は脂肪酸環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項 2】 前記式 1 で表される脂肪酸環状炭化水素基を有する構成単位は、下記式 1 a で表される構成単位であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性樹脂。

【化 6】 (式中、 $R^1$  及び A は上記と同じである。 $R^5$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基であって同一でも異なってもよく、 $R^2$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基であって同一でも異なってもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成していてもよい。)

【請求項 3】 前記式 1 a で表される構成単位が、脂肪酸環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンタニル基又はイソボルニル基を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の硬化性樹脂。

【請求項 4】 前記連結構造 A が、前記式 2 a 又は式 2 c で表される連結構造であることを特徴とする、請求項 3 に記載の硬化性樹脂。

【請求項 5】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪酸環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有エポキシド化合物が当該エポキシド化合物のエポキシ基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にエーテル結合している脂肪酸環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 6】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記水酸基を有する構成単位として下記式 4 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有エポキシド化合物として、下記式 1 2 で表される 1, 2-エポキシド化合物が結合していることを特徴とする、請求項 5 に記載の硬化性樹脂。

【化 7】 (式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 8】 (式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 9】 (式中、 $R^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 7】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪酸環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している脂肪酸環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 8】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記水酸基を有する構成単位として下記式 4 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物として、下記式 1 3 で表される (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が結合していることを特徴とする、請求項 7 に記載の硬化性樹脂。

【化 10】 (式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 11】 (式中、 $R^8$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 12】 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  はアルキレン基である。)

【請求項 9】 さらに、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して、前記主鎖の酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合していることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の硬化性樹脂。

【請求項 10】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪酸環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物が自己のカルボキシル基を介して前記エポキシ基の少なくとも一部にエステル結合している脂肪酸環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 11】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記エポキシ基を有する構成単位として下記式 5 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物として、下記式 10 で表される不飽

和カルボン酸が結合していることを特徴とする、請求項 10に記載の硬化性樹脂。

【化 13】(式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 14】(式中、 $R^2$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^3$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 15】(式中、 $R^4$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【請求項 12】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有水酸化化合物が当該水酸化化合物の水酸基を介して前記エポキシ基の少なくとも一部にエーテル結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 13】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記エポキシ基を有する構成単位として下記式 5 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物として、下記式 11 で表される不飽和水酸化化合物が結合していることを特徴とする、請求項 12 に記載の硬化性樹脂。

【化 16】(式中、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 17】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^7$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 18】(式中、 $R^8$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^9$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 14】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物が自己のカルボキシ基を介して前記イソシアネート基の少なくとも一部にアミド結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 15】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記イソシアネート基を有する構成単位として下記式 6 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物として、下記式 10 で表される不飽和カルボン酸が結合していることを特徴とする、請求項 14 に記載の硬化性樹脂。

【化 19】(式中、 $R^{10}$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 20】(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基で

あり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化 21】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【請求項 16】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有水酸化化合物が当該水酸化化合物の水酸基を介して前記イソシアネート基の少なくとも一部にウレタン結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 17】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記イソシアネート基を有する構成単位として下記式 6 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物として、下記式 11 で表される不飽和水酸化化合物が結合していることを特徴とする、請求項 16 に記載の硬化性樹脂。

【化 22】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 23】(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化 24】(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 18】 主鎖構成単位として、さらに、下記式 7 で表される構成単位、及び/又は下記式 8 で表される構成単位を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 17 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【化 25】(式中、 $R^{13}$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^{14}$  は、芳香族炭素環である。)

【化 26】(式中、 $R^{15}$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^{16}$  は、アルキル基又はアラキル基である。)

【請求項 19】 仕込み量換算で、前記式 1 で表される構成単位を 5～50 モル%、前記酸性官能基を有する構成単位を 5～50 モル%、前記水酸基を有する構成単位を 2～50 モル%、前記式 7 で表される構成単位を 0～75 モル%、前記式 8 で表される構成単位を 0～75 モル%、及び、前記ラジカル重合性基含有エポキシ化合物又は前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を 2～50 モル%の割合で含有し、酸価が 5～400 mg KOH/g であり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が 10,000～1,000,000 であることを特徴とする、請求項 18 に記載の硬化性樹脂。

【請求項 20】 仕込み量換算で、前記式 1 で表される構成単位を 5～50 モル%、前記酸性官能基を有する構成単位を 5～50 モル%、前記エポキシ基を有する構成単位又は前記イソシアネート基を有する構成単位を 2～

50モル%、前記式7で表される構成単位を0〜75モル%、前記式8で表される構成単位を0〜75モル%、及び、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又は前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物を2〜50モル%の割合で含有し、酸価が5〜400mg KOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000〜1,000,000であることを特徴とする、請求項18に記載の硬化性樹脂。

【請求項21】 少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有エポキシド化合物又はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記酸性官能基を有する構成単位又は前記水酸基を有する構成単位に導入することを特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化27】 (式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】 (式中、 $R^4$  は、炭素数1〜4のアルキレン基であり、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数1〜3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項22】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記水酸基を有する構成単位としては下記式4で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有エポキシド化合物としては、下記式12で表される1,2-エポキシド化合物を用いることを特徴とする、請求項21に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化32】 (式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基である。)

【化33】 (式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数2〜4のアルキレン基である。)

【化34】 (式中、 $R^9$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数2〜4のアルキレン基である。)

【請求項23】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位

位を含み、前記水酸基を有する構成単位としては下記式4で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、下記式13で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物を用いることを特徴とする、請求項21に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化35】 (式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基である。)

【化36】 (式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数2〜4のアルキレン基である。)

【化37】 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  はアルキレン基である。)

【請求項24】 前記の原料重合体に、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることを特徴とする、請求項23に記載の硬化性樹脂製造方法。

【請求項25】 少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性含有水酸化化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記エポキシ基を有する構成単位に導入することを特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化38】 (式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】 (式中、 $R^4$  は、炭素数1〜4のアルキレン基であり、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数1〜3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項26】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記エポキシ基を有する構成単位としては下記式5で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物としては、下記式10で表される不飽和カルボン酸を用いることを特徴とする、請求項25に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化43】 (式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基である。)

【化44】 (式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1〜5のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数2〜4のアルキ

レン基である。)

【化45】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【請求項27】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記エポキシ基を有する構成単位としては下記式5で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物としては、下記式11で表される不飽和水酸化化合物を用いることを特徴とする、請求項25に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化46】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【化47】(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数2～4のアルキレン基である。)

【化48】(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数2～4のアルキレン基である。)

【請求項28】 少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体と、ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記イソシアネート基を有する構成単位に導入することを特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化49】(式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】(式中、 $R^1$  は、炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^2$  は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項29】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記イソシアネート基を有する構成単位としては下記式6で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物としては、下記式10で表される不飽和カルボン酸を用いることを特徴とする、請求項28に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化54】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【化55】(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化56】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【請求項30】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記イソシアネート基を有する構成単位としては下記式6で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物としては、下記式11で表される不飽和水酸化化合物を用いることを特徴とする、請求項28に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化57】(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【化58】(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化59】(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数2～4のアルキレン基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な硬化性樹脂、及び、当該硬化性樹脂を含有する感光性樹脂組成物、特にカラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは、液晶層のスペーサーの形成材料として有用な硬化性樹脂及び感光性樹脂組成物、さらには、それらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータなどのフラットディスプレイとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置(101)は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板等の電極基板2とを対向させて1～10 $\mu$ m程度の隙間部3を設け、当該隙間部3内に液晶化合物1を充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画面間の境界部を透光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色(通常、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原則)を所定順序に配列した着色層7又は最近ではカラーフィルターと、保護膜8と、透明電極層9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに隙間部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーと

して一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

【0003】カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来たすと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。

【0004】スペーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素域に配置された場合、パールの部分をバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側でありブラックマトリックス層6が形成されている位置と重なり合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。柱状スペーサーは液晶層の厚みを規定し、カラーフィルターの表示品位を左右する重要な部位であるために、高耐熱性、高硬度と言った高い信頼性が要求される。

【0005】上記の着色層7、保護膜8及び柱状スペーサー12は、樹脂を用いて形成することができ。着色層7は、各色の画素ごとに所定のパターンに形成する必要がある。保護膜8は、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板との着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって用意に限定することができる硬化性樹脂を用いて着色層、保護膜及び柱状スペーサーが形成されるようになった。

【0006】また、着色層や保護膜や柱状スペーサーを形成するために、硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の面で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ現像できるようにした硬化性樹脂が開発されている。

【0007】アルカリ可溶性光硬化性樹脂としては、例えば、重量平均分子量が約2,000のα-ケツゾールノブラックエポキシアクリレート等が知られている。この樹脂は、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基を有

している。しかし、この樹脂は、硬化性を規定するアクリロイル基としてモノマー成分を使用することから、成膜時の信頼性が低く、例えば液晶部に残留モノマー単位が溶出するなどの恐れがあり、また、アルカリ現像時の溶出量が多く、減膜する場合があり、さらに、硬化物の耐熱性も低い。

【0008】また、硬化性を付与するためにアクリロイル基等のラジカル重合性基を化合物の分子構造中に導入する方法としては、例えば、ジオール類に過剰のジソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を残した反応物を調製し、この反応物のイソシアネート基を2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどと反応させてウレタンアクリレートを生成させることによって、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する方法が知られている。しかしながら、この方法では、原理的に分子構造の両末端だけにしか(メタ)アクリロイル基が導入されない。さらに、一分子中に(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基を2個以上を有する多官能化合物を含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル重合性基の含有量を制御することはできず、ゲル化等の問題もある。

【0009】そこで、本発明者らは、カルボキシル基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、そのカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が当該化合物のイソシアネート基の反応により結合した光硬化性樹脂を提案し、既に特許出願している(特開平11-349631)。

【0010】上記提案に係る光硬化性樹脂は、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基の量を自由に調節できるという利点を有するものではあるが、感度が十分とは言えず、少ない露光量でも速やかに硬化させるためには比較的多量の光開始剤を必要とする。しかしながら、光開始剤を多量に用いると、樹脂が着色し易くなる、不純物としての影響が大きくなり特に液晶汚染の原因となる、或いは、塗膜表面にブリードアウトして膜物を損なう、などの不都合を生じる。

【0011】さらに、上記光硬化性樹脂は耐熱性が不十分である。樹脂の耐熱性を向上させるために、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位を樹脂分子中に導入する方法が考えられる。しかし、非アルカリ可溶性基である脂肪族環状炭化水素基の含有率が大きくなると耐熱性は向上するが、樹脂のアルカリ可溶性が低下してしまい、アルカリ可溶性と耐熱性を両方とも最適化することは困難であった。

【0012】このように、硬化性樹脂を使用してカラーフィルターの着色層、保護膜及び柱状スペーサーを形成するに便利であるが、従来の硬化性樹脂においては、脂肪族環状炭化水素基等の非アルカリ可溶性基やカルボキ



シル基等のアルカリ可溶性基、及び、(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の量を、その硬化性、耐熱性、及びアルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であった。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その目的は、非アルカリ可溶性基、アルカリ可溶性基、及び(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量を制御することが可能で、アルカリ可溶性や硬化性だけでなく、耐熱性や強度にも優れた新規な共重合樹脂、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサー用として有用な共重合樹脂を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明によれば、少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、硬化性樹脂が提供される。

#### 【0015】

【化60】(式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、Aは、下記式2 a乃至2 dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

#### 【0016】

#### 【化61】

#### 【0017】

#### 【化62】

#### 【0018】

#### 【化63】

#### 【0019】

【化64】(式中、 $R^4$  は、炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【0020】上記硬化性樹脂においては、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位が硬化性樹脂の耐熱性や強度に寄与し、酸性官能基を有する構成単位が硬化性樹脂のアルカリ溶解性に寄与し、ラジカル重合性基を有する構成単位が光硬化性や硬化感度に寄与する。本発明によれば、これらの機能的に異なる各構成単位の含有量を自由に制御することができるので、非常に感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができ、硬化膜の硬度も非常に高く、また、耐熱性や強度にも優れた硬化性樹脂が得られる。この硬化性樹脂を、重合性のモノマーと混合することによって、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維

持するための柱状スペーサーを形成するのに適した感光性樹脂組成物が得られる。

【0021】上記硬化性樹脂の前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位は、下記式1aで表される構成単位であることが好ましい。

#### 【0022】

【化65】(式中、 $R^1$  及びAは上記と同じである。 $R^2$  は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく、 $R^3$  は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成していてもよい。)

【0023】さらに、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンチニル基又はイソボルニル基を有するものが特に好ましい。

【0024】また、本発明の硬化性樹脂は、必要に応じてアルコール処理が行われている。このようなアルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こさにくく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

【0025】本発明の硬化性樹脂は、少なくとも脂肪族環状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する構成単位、及び、ラジカル重合性基を導入できる官能基を有する構成単位からなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する構成単位、エステル基を有する構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)に、ラジカル重合性基含有化合物を反応させて光硬化性のラジカル重合性基を主鎖に結合させることにより得られる。

【0026】ラジカル重合性基含有化合物の足場としては、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いることができる。

【0027】ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とエポキシ基を有する化合物(ラジカル重合性基含有エポキシ化合物)又は、ラジカル重合性基とイソシアネート基を有する化合物(ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物)を反応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体に入導することができる。

【0028】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物(ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物)又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(ラジカル重合性基含有水酸化合物)を反

応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体に導入することができる。

【0029】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてインシアンエート基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物（ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物）又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物（ラジカル重合性基含有水酸化化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体に導入することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。なお、本発明において（メタ）アクリルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

【0031】本発明により提供される硬化性樹脂は、少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とするものである。

【0032】

【化66】（式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。）

【0033】

【化67】

【0034】

【化68】

【0035】

【化69】

【0036】

【化70】（式中、 $R^4$  は、炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^5$  は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。）

【0037】式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位は、耐熱性に寄与する成分であるが、アルカリ可溶性を低下させる性質も有しているため、その配合割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度に応じて調節される。脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、下記式9で表されるような二重結合含有基と脂肪族環状炭化水素基を有する化合物を使用することができる。

【0038】

【化71】（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及びAは上記と同じである。）

上記式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位としては、下記式1aで表されるものが好ましい。

【0039】

【化72】（式中、 $R^1$  及びAは上記と同じである。 $R^2$  は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく、 $R^3$  は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成していてもよい。）

10 【0040】上記式1において、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基Bは、炭素環骨格を有する脂肪族基であり、6以上の炭素原子のみで環構造が形成されている必要があるが、炭素環上に置換基や側鎖を有していてもよい。炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基としては、シクロヘキシル基、オクチル基等のほか、式1aに含まれる脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基（トリシクロデカニル基）、ジシクロペンタニル基、イソボニル基などを例示することができる。脂肪族環状炭化水素基は、前記式2a乃至2dのいずれかの連結構造Aにより主鎖構成単位に連結される。

【0041】式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位として、具体的には、下記式14a乃至14eで表されるものを例示することができる。これらの構成単位は、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基（トリシクロデカニル基）、ジシクロペンタニル基又はイソボニル基が、式2a又は式2cで表される連結構造Aにより主鎖構成単位にペンダント状に連結されている。

【0042】

【化73】

【0043】

【化74】

【0044】

【化75】

【0045】

【化76】

40 【0046】また、式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位を導入するために使用される単量体としては、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンタニル基又はイソボニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを例示することができる。特に、上記式14a乃至14eの構成単位に対応する単量体としては、下記式15aで表されるジシクロペンタニルアクリレート、下記式15bで表されるジシクロペンタニルアクリレート、下記式15cで表されるジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、下記式15dで表されるジシクロペンタニル

メタクリレート、下記式 15 e で表されるイソボニルメタクリレートを例示できる。

【0047】

【化77】

【0048】

【化78】

【0049】

【化79】

【0050】

【化80】

【0051】酸性官能基を有する構成単位は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、通常はカルボキシル基であるが、アルカリ現像性に寄与できる成分であればカルボキシル基以外のものでもよい。

【0052】酸性官能基を有する構成単位としては、下記式 3 で表される構成単位が好ましい。

【0053】

【化81】(式中、 $R^6$  は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。)

【0054】式 3 に含まれる  $R^6$  は、水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基であり、式 1 の  $R^1$  と同様である。式 3 の構成単位を導入するために使用される単量体としては、下記式 10 で表される化合物を例示することができ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。

【0055】ラジカル重合性基を有する構成単位は、光硬化性に寄与する成分である。ラジカル重合性基を有する構成単位は、通常、ラジカル重合性基含有化合物の足場となる重合性成分を他のモノマーと共重合させて主鎖中に導入した後、当該重合性成分から誘導された構成単位にラジカル重合性基含有化合物を結合させることにより形成する。

【0056】ラジカル重合性基含有化合物の足場としては、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いることができる。

【0057】ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とエポキシ基を有する化合物(ラジカル重合性基含有エポキシド化合物)又は、ラジカル重合性基とイソシアネート基を有する化合物(ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物)を反応させることにより、ラジカル重合性基を含有するペンダント構造を形成することができる。水酸基を

有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0058】水酸基を有する構成単位としては、下記式 4 で表される構成単位が好ましい。

【0059】

【化82】(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【0060】式 4 に含まれる  $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、式 1 の  $R^1$  と同様である。 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示できる。式 4 の構成単位を導入するために使用される単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

【0061】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物(ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物)又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(ラジカル重合性基含有水酸化化合物)を反応させることにより、ラジカル重合性基を含有するペンダント構造を形成することができる。エポキシ基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。エポキシ基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエポキシ基を有する化合物を使用することができる。

【0062】エポキシ基を有する構成単位としては、下記式 5 で表される構成単位が好ましい。

【0063】

【化83】(式中、 $R^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【0064】式 5 に含まれる  $R^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、式 1 の  $R^1$  と同様である。 $R^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基であり、式 4 の  $R^8$  と同様である。式 5 の構成単位を導入するために使用される単量体としては、グリジリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルエチレンエポキシド、(メタ)アクリロイル- $n$ -プロピレンエポキシド等が例示される。

【0065】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてイソシアネート基を有する構成単位を用いる場合には、

ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシ基を有する化合物（ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物）又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物（ラジカル重合性基含有水酸化化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を導入できる。イソシアネート基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。イソシアネート基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とイソシアネート基を有する化合物を使用

【0066】イソシアネート基を有する構成単位としては、下記式6で表される構成単位が好ましい。

【0067】

【化84】（式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。）

【0068】式6の構成単位を導入するために使用される単量体としては、（メタ）アクリロイル基が炭素数2～6のアルキレン基を介してイソシアネート基（-NCO）と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工（株）製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

【0069】本発明において硬化性樹脂の主鎖は、式1で表される脂肪族炭状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、ラジカル重合性基を導入するための足場となる式4、式5又は式6のような構成単位とを必須の共重合成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、主鎖には、芳香族炭素環を有する構成単位、及び/又は、エステル基を有する構成単位が含有されていてもよい。

【0070】芳香族炭素環を有する構成単位は、硬化性樹脂をカラーフィルターの保護膜等の塗膜形成とする際に、当該硬化性樹脂に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と芳香族炭素環とを有する化合物を使用することができ

る。【0071】芳香族炭素環を有する構成単位としては、下記式7で表される構成単位が好ましい。

【0072】

【化85】（式中、 $R^{13}$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^{14}$  は、芳香族環である。）

【0073】式7に含まれる $R^{14}$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $R^1$  と同様である。式7に含まれる $R^{14}$  は芳香族炭素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。式7の構成単位を導入するために使用される単量体としては、

例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、燐酸機等で置換されていてもよい。

【0074】エステル基を有する構成単位は、硬化性樹脂のアルカリ現像性を抑制する成分である。エステル基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエステル基とを有する化合物を使用することができ

【0075】エステル基を有する構成単位としては、下記式8で表される構成単位が好ましい。

【0076】

【化86】（式中、 $R^{15}$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^{16}$  は、アルキル基又はアラルキル基である。）

【0077】式8に含まれる $R^{15}$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $R^1$  と同様である。また、 $R^{16}$  はアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。式8の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸イソブニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニルエチル等の（メタ）アクリル酸のエステル類が例示される。

【0078】上記したような各構成単位、すなわち、脂肪族炭状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する式3の構成単位、水酸基を有する式4の構成単位、エポキシ基を有する式5の構成単位、イソシアネート基を有する式6の構成単位、芳香族炭素環を有する式7の構成単位、及び、エステル基を有する式8の構成単位を硬化性樹脂の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0079】上述したように、ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基を主鎖へと導入するためにラジカル重合性基含有エポキシ化合物又はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を用いることができる。また、ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基を主鎖へと導入するためにラジカル重合性基含有カルボキシ化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を用いることができる。

【0080】ラジカル重合性基含有エポキシド化合物としては、下記式12で表される1, 2-エポキシド化合物が好ましい。このエポキシド化合物は、エポキシ基を有する式5の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0081】

【化87】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、下記式13で表される化合物が好ましい。このイソシアネート化合物は、イソシアネート基を有する式6の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0082】

【化88】ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物としては、下記式10で表される化合物が好ましい。このカルボキシル化合物は、酸性官能基を有する式3の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0083】

【化89】ラジカル重合性基含有水酸化化合物としては、下記式11で表される化合物が好ましい。この水酸化化合物は、水酸基を有する式4の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0084】

【化90】本発明の硬化性樹脂において、主鎖の各構成単位及びラジカル重合性基含有化合物により導入されるラジカル重合性基導入単位の含有量は、主鎖を形成するための単量体とラジカル重合性基含有化合物の総使用量（総仕込み量）を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

【0085】先ず、式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位の含有割合は、仕込み量換算で5モル%～50モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。脂肪族環状炭化水素基含有構成単位の含有割合が5モル%未満では、樹脂の耐熱性が不十分となりやすく、50モル%を超えるため樹脂のアルカリ可溶性が不十分となりやすい。

【0086】酸性官能基を有する式3のような構成単位の含有割合は、上述のように要求されるアルカリ可溶性の程度に応えるべく調節され、通常は仕込み量換算で5モル%～50モル%、好ましくは10モル%～35モル%とされる。

【0087】水酸基を有する式4のような構成単位、エポキシ基を有する式5のような構成単位、又は、イソシアネート基を有する式6のような構成単位の含有割合は、要求される光重合性の程度（感度）に応えるべく調節され、通常は仕込み量換算で2モル%～50モル%、好ましくは5モル%～30モル%とされる。これらの構成単位はラジカル重合性基を導入する部分なので、これらの構成単位が少なすぎる場合には、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基の量に対するラジカル重合性基

の導入率が高いとしても、硬化性樹脂全体に対するラジカル重合性基の含有率が低くなり、高感度が得られない。一方、これらの構成単位が多すぎる場合には有機溶剤に溶け難くなるので、硬化性樹脂の合成が困難になる。

【0088】芳香族炭素環を有する式7のような構成単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、通常は仕込み量換算で0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0089】エステル基を有する式8のような構成単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、通常は仕込み量換算で0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0090】ラジカル重合性基導入剤としてのラジカル重合性基含有化合物の使用量は、通常は仕込み量換算で2モル%～50モル%、好ましくは5モル%～30モル%とされる。ラジカル重合性基含有化合物の仕込み量は、硬化性樹脂の感度を向上させるために特に重要である。ラジカル重合性基含有化合物の仕込み量を大きくしてラジカル重合性基を多量に導入すれば、光硬化反応の感度を上げることができるが、仕込み量が多すぎる場合には硬化性樹脂中に未反応のラジカル重合性基含有化合物が多量に残ってしまい、当該硬化性樹脂を用いて形成した塗膜の物性を低下させる。

【0091】上記の硬化性樹脂を製造するには、先ず、少なくとも脂肪族環状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する式3のような構成単位、及び、ラジカル重合性基を導入できる官能基を有する式4、式5又は式6のような構成単位が連続してなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する式7のような構成単位、エステル基を有する式8のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体（原料重合体）を合成し、それからラジカル重合性基含有化合物を反応させて光硬化性の脂肪族環状炭化水素基含有重合体を合成すればよい。

【0092】原料重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

【0093】原料重合体を製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のニトリル系アゾ化合物(ニトリル系アゾ系重合開始剤); ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物(非ニトリル系アゾ系重合開始剤); *tert*-ヘキシルペルオキシシバレート、*tert*-ブチルペルオキシシバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、サクシニクペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、*tert*-ヘキシルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、4-メチルペンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス(4-*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過氧化物(パーオキシド系重合開始剤); および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0094】本発明の硬化性樹脂を用いてカラーフィルターの着色層、または当該着色層を被覆する保護膜を形成する場合には、当該硬化性樹脂に対して高い透明性が求められる。透明性の高い硬化性樹脂を必要とする場合には、二重結合含有基と酸性官能基を有する単量体、及び二重結合含有基と水酸基を有する単量体、さらに必要に応じてその他の単量体を反応させて硬化性樹脂用の原料重合体、すなわち硬化性樹脂の主鎖部分を形成する際に、非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はパーオキシド系重合開始剤を用いて重合反応を行うのが好ましい。非ニトリル系アゾ系又はパーオキシド系の重合開始剤としては、上述したようなものを使用することができる。

【0095】原料重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類; *n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類; ジメチルキサンタゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサンタゲンジスルフィド等のキサンタゲン類; ターピノレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0096】原料重合体は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ランダム共重合体を製造する場合には、各単量体や触媒等からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80～110℃の温

度条件下で2～5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

【0097】原料重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「 $M_w$ 」という。)が10,000～1,000,000の範囲のものとなされ、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g～400mg KOH/gのものとなされるのが好ましい。

【0098】次に、このようにして合成された原料重合体に、適切なラジカル重合性基含有化合物を反応させる。

【0099】原料重合体が水酸基を有する場合、すなわち原料重合体の主鎖が、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、水酸基を有する式4のような構成単位とからなる場合には、少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中にラジカル重合性基含有エポキシ化合物を添加する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。

【0100】触媒としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチルペンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルペンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。また、反応に際しては、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノ、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカタコール、2, 3-ジ-*tert*-ブチル-3-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0101】例えば、式12で表される1, 2-エポキシ化合物は、式3で表される構成単位に含まれる酸性基の少なくとも一部と反応してエステル結合し、下記式16aの構成単位を形成する。また、当該1, 2-エポキシ化合物は、式4で表される構成単位に含まれる水酸基の少なくとも一部と反応してエーテル結合し、下記式16bの構成単位を形成する。上記のエステル結合とエーテル結合は一方のみが又は両方が同時に生じる。

【0102】

【化91】

【0103】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を用いる場合には、少量の触媒の存在下、当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、水酸基を有する原料重合体、すなわち、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、水酸基を有する式4のような構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体の溶液中に滴下する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。この場合の触媒としてはラウ

リン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノ、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、2, 3-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0104】例えば、式13で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物は、式3で表される構成単位に含まれる酸性基の少なくとも一部と反応して炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記式17aの構成単位を形成する。また、当該イソシアネート化合物は、式4で表される構成単位に含まれる水酸基の少なくとも一部と付加反応してウレタン結合により結合し、下記式17bの構成単位を形成する。

【0105】

【化92】

【0106】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物と水酸基との反応は、当該イソシアネート化合物と酸性官能基、特にカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのためラジカル重合性基は、水酸基を有する構成単位に主として導入され、また、酸性官能基を有する構成単位には、その酸性官能基の一部にラジカル重合性基が導入されるとしても、ほとんどの酸性官能基が残存する。

【0107】酸性官能基と水酸基とを有する原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて得られる共重合体を溶剤に溶解または分散させると、室温の下ですら分子量が増大し、粘度が急速に上昇する。そして、この共重合樹脂をエポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解または分散させてコーティング材料を調製すると、増粘の程度および速度が一層のこと著しくなる。

【0108】本発明者らは、当初、共重合体中に存在する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基が、露光時の硬化反応に関与するだけでなく、保存時の粘度増大も引き起こすのであらうと考えた。しかしながら、上記共重合体の溶液を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで観察したところ、溶液の粘度が上昇しても、(メタ)アクリロイル基の二重結合量は減少しないことが確認された。従ってラジカル重合性基は、粘度増大の原因ではなかった。

【0109】(そして、上記共重合樹脂の溶液をFT-IRスペクトル(赤外吸収スペクトル)で観察したところ、1800cm<sup>-1</sup>付近にある微小なピークが粘度の上昇に伴って消失することが確認された。この観察結果を考慮してアクリル酸無水物のFT-IRスペクトルを観察したところ、やはり同じ位置にピークが観察された。また、アクリル酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸に(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させたところ、酸無水物が得られた。

【0110】これらの結果から、上記共重合体は酸無水物基を有していると考えられる。この酸無水物基は、少なくとも酸性官能基を有する式3のような構成単位と水酸

基を有する式4のような構成単位からなる重合体に式6のようなラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて反応性基を付与した共重合体を製造する時に、イソシアネート基が脱水剤として働く結果、主に同一分子内にある酸性官能基が脱水縮合することにより副成すると推測される。また、共重合体の分子中に生じた酸無水物基は、当該樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、共重合体の他の分子鎖に含まれている水酸基と反応してエステル結合することにより、共重合体の分子同士を架橋させ、その結果、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。

【0111】このような増粘現象は、上記の共重合体をアルコールで処理することにより阻止することができる。共重合体をアルコールで処理するには、当該共重合体を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、各モノマーをMBA(酢酸-3-メトキシブチル、CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>)等の合成溶剤中で重合させて、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる原料重合体を合成し、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、得られた反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加して室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入しても差し支えない。

【0112】上記の共重合体の溶液中に、酸無水物基がまだ未反応のうちに有効量以上のアルコールを添加すると、当該アルコールは共重合体の主鎖にある水酸基と競争して酸無水物基を奪い合い、当該酸無水物基をエステル化すると推測される。その結果、共重合体の分子間の架橋反応を阻止し、分子量の増大と粘度の上昇を防止すると推測される。

【0113】このようなアルコール処理によって得られる共重合樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、さらに、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有していると推測される。

【0114】本発明においては、酸無水物基の一部又は全てがまだ未反応のまま光硬化性重合体中に残っているうちに、アルコールと反応させる必要がある。例えば、少なくとも酸性官能基を有する式3のような構成単位と水酸基を有する式4のような構成単位からなる共重合体に式6のようなラジカル重合性基含有イソシアネート化

合物を反応させて共重合体を製造した直後であれば、酸無水物基は水酸基とはまだ全く反応しておらず、粘度上昇が始まっていないので、外部から添加したアルコールと反応し得る。また、共重合体の溶液を室温下にしばらく放置した後であっても、粘度上昇が進行中でまだ完全に終了していないのであれば、未反応の酸無水物基が残っているため粘度上昇はある程度は阻止することができる、有効である。

【0115】増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のもののほうが取り扱いやすい。例えば、炭素数1〜20程度のものでもN、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルピトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

【0116】また、共重合体の溶液に残留する未反応のアルコールは、必要に応じて再沈精製等の適当な手段によって除去してもよい。また、共重合体の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90〔 $n-BuOAc=100$ 〕であることが好ましく、30〔 $n-BuOAc=100$ 〕であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に

上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度（単位：〔 $n-BuOAc=100$ 〕）は、25℃における酢酸ノルマルブチル（ $n-BuOAc$ ）の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

【0117】増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、共重合体に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、共重合体の10〜120重量%程度の量とする。

【0118】共重合体の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を十分に減らし、アルコール処理重合体を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30〜170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。

【0119】ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

【0120】原料重合体がエポキシ基を有する場合、すなわち原料重合体の主鎖が、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、エポキシ基を有する式5のような構成単位とからなる場合には、少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中にラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を滴下する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。

【0121】この場合の触媒としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。また、反応に際しては、 $p$ -メトキシフェノール、ヒドロキノリン、ナフチルアミン、 $tert$ -ブチルカテコール、2,3-ジ- $tert$ -ブチルパークレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0122】例えば、式10で表される不飽和カルボン酸は、式5で表される構成単位に含まれるエポキシ基の少なくとも一部と付加反応してエステル結合、下記式18aの構成単位を形成する。また、式11で表される不飽和水酸化化合物は、式5で表される構成単位に含まれるエポキシ基の少なくとも一部と付加反応してエーテル結合し、下記式18bの構成単位を形成する。

【0123】

【化93】



【0129】本発明の硬化性樹脂は、露光に対する感度が高く、樹脂中のアルカリ可溶性や塗工性を適宜に調節できるので、光硬化性コーティング組成物の有効成分として好適に利用することができ、特に、カラーフィルタ一の着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0130】本発明の硬化性樹脂に、多官能アクリレート系モノマーのように2官能以上のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（多官能重合性化合物）を配合し、さらに必要に応じて光重合開始剤、増感剤などを配合することによって、光硬化性コーティング材料として好適な感光性樹脂組成物が得られる。

【0131】本発明の感光性樹脂組成物には、硬化性樹脂を固形分比で、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%含有させる。硬化性樹脂の含有率が80重量%よりも多いと粘度が高くなりすぎ、その結果、流動性が低下し塗布性に悪くなる場合がある。また、硬化性樹脂の含有率が5重量%より少ないと、粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

【0132】上記の多官能重合性化合物としては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセントリ（メタ）アクリレート、グリセリテトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示することができる。これらの成分は2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0133】上記の多官能重合性化合物は、3官能以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能重合性化合物の使用量の約30～95重量%を占めることが好ましい。

【0134】また、これらの多官能重合性化合物には、反応希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）ア

クリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加することができる。

【0135】多官能重合性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物中に固形分比3〜80重量%、好ましくは5〜70重量%含有される。多官能重合性化合物が3重量%未満になると、形成される膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になるという不都合が生じ、また、この値が80重量%を超えると感光性樹脂組成物の安定性が低下すると共に、形成される膜の可塑性が不十分になるという不都合が生じる。さらに、現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合は必要で、最適化量の範囲から外れる場合には、パターン解像はされがモノマー硬化速度が大きくなり、パターン周囲に対してスカムやひびを生じる。さらに上記の範囲外において、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくるレジスト再付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することがある。

【0136】さらに本発明の感光性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物(エポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエポコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010(油化シェル製)など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエポコート807(油化シェル製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202(日本化薬製)、エポコート154(油化シェル製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027(日本化薬製)、エポコート180S(油化シェル製)などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

【0137】これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル(メタ)アクリレート、オキセタン(メタ)アクリレート、環脂式エポキシ(メタ)アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

【0138】このようなエポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0〜60重量%、好ましくは5〜40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が

5重量%未満では、保護膜に充分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が40重量%を超えると、エポキシ樹脂量が多くなりすぎ、感光性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で充分な効果が発現する。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

【0139】光重合開始剤としては、紫外線、電離放射線、可視光、或いは、その他の各波長のエネルギー線で活性化し得るラジカル重合性開始剤を使用することができる。ラジカル重合性開始剤は、例えば紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロソルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレンン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュア184、イルガキュア369、イルガキュア651、イルガキュア907(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ダロキュア(メルク社製)、アデカ1717(旭電工工業株式会社製)、2,2'-ビス(オクロロフェニル)-4,5,4'-テトラフェニル-1,2'-ビミダゾール(黒金化成株式会社製)などのケトン系及びビミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

【0140】ラジカル重合性開始剤は、感光性樹脂組成物中に固形分比として、通常、0.1〜20重量%、好ましくは1〜15重量%含有される。ラジカル重合性開始剤の添加量が0.1重量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が20重量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピンコーティング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまう、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

【0141】なお、感光性樹脂組成物を調製するにあたって、重合開始剤は、前記硬化性樹脂及び多官能重合性化合物からなる樹脂組成物に最初から添加しにおいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用前に感光性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好まし

420

【10142】光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチル系化合物もしくはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-3H-インドール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-3,3-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【10143】また、クマリン系化合物としては、7-ジェチルアミノ-4-メチルクマリン、7-フェチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4, 6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、7-ジェチルアミノシクロペンタ (c) クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル (1) ペンゾピラノ- (9, 9a, 1-g h)-キノリジニン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボトキシ (1) ペンゾピラノ- (9, 9a, 1-g h)-キノリジニン-10-オンなどが挙げられる。

【0144】上述の感光性樹脂組成物には、必要に応じて上記の成分以外にも、界面活性剤、シランカップリング剤等の各種の添加剤を配合することができる。

【10145】界面活性剤は、感光性樹脂組成物に対して塗布適性、乾燥後の膜平滑性を確保するために配合され、例えば、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンステアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンノルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンジアラート、ポリオキシエチレンステアラートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類、メガファックF171、172、173（大日本インキ製）、フロテッドFC430、431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-1-01、102、103、104、105（旭硝子製）などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して2

重量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは1重量部以下とする。

【0146】また、シランカップリング剤は隣接する基板や別の塗工層との密着性を改善する目的で添加され、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を例示することができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を使用することができる。エポキシシランとしては、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエチルシラン等を使用することができる。さらにアミノシランとしては、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤としては、γ-メレカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

【0147】さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いてカラーフィルターの着色層を形成する場合には、当該感光性樹脂組成物中に顔料や染料等の色材を配合する。色材としては、画素色のR、G、B等の求める色に合わせて、有機着色剤及び無機着色剤の中からカラーフィルターの加熱プロセスに耐え得る耐熱性があり、且つ、良好に分散し得る微粒子のものを選んで使用することができる。

【0148】有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体質顔料等を用いることができる。

【0149】有機顔料の具体例としては、カラーインデックス(C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス

(C. I.) 番号が付されているものを挙げる事ができる。C. I. ピグメントイエロー1、C. I. ピグメントイエロー3、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13等のイエロー系ピグメント；C. I. ピグメントレッド1、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3等のレッド系

ビグメント；及び、C. I. ビグメントブルー15、C. I. ビグメントブルー15：3、C. I. ビグメントブルー15：4等のブルー系ビグメント。

【0150】また、前記無機顔料あるいは体質顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄（ $\text{I I I}$ ））、カドミウム赤、群青、紺青、炭化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。本発明において色材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0151】色材は、本発明の感光性樹脂組成物中に、通常、40～75重量%、好ましくは45～70重量%の割合で配合する。色材の配合割合が上記範囲を下げると、各色色層の着色力が不十分であり、鮮明な画像の表示が困難であり、一方、上記範囲を超えると、各色色層における光透過率が不十分となるなどの不都合を生じる。

【0152】感光性樹脂組成物に色材を配合する場合には、色材を均一かつ安定して分散させるために、当該感光性樹脂組成物中に分散剤を配合してもよい。分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤（高分子分散剤）が好ましい。

【0153】すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

【0154】本発明の感光性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、イミド基有共重合体、多官能重合性化合物、光重合開始剤等に対する溶解性の良好な溶剤が含まれる。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、 $n$ -プロピルアルコール、 $i$ -プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルソルボルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソル

ブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤； $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤； $N$ -ヘプタン、 $N$ -ヘキサノール、 $N$ -オクタノールなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。

【0155】これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ ）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ）又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5～50重量%に調整する。

【0156】本発明の感光性樹脂組成物を製造する方法としては、まず、各単量体を前記MBA（酢酸-3-メトキシブチル）のような合成用溶剤中に反応させて原料重合体を合成する。次に、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、硬化性樹脂（光硬化性重合体）を生成させる。通常、樹脂の透明性又は紫外線透過性が特に要求される場合には、上述したように、非ニトリル系アゾ系の又はパーオキシド系の重合開始剤を用いて原料重合体を製造すると共にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を導入する。それから、当該硬化性樹脂を含有する反応液に例えば30～170℃で72時間以内の期間、加熱して熟成させる。その後、反応液を他のコーティング材料と共にMBA、PGMEA、DMDGのようなコーティング溶剤に混合する。感光性樹脂組成物中の固形分濃度は通常、5～85重量%の範囲とする。

【0157】本発明の硬化性樹脂（光硬化性重合体）を他の塗工材料と混合して溶剤に溶解又は分散せると、

硬化性樹脂の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、硬化性樹脂を他の材料と混合して感光性樹脂組成物を調製する場合には、硬化性樹脂をアルコール処理した後、一定時間放置又は加熱して充分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

【0158】硬化性樹脂と反応させるアルコールは、塗工液を調製するための溶剤になるべく近い沸点、又は、なるべく近い蒸発速度を有するのが好ましく、沸点と蒸発速度が両方とも近いのが特に好ましい。より具体的に、アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75℃以内、特に40℃以内、且つ/又は、アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差が90[n-BuOAc=100]以内、特に30[n-BuOAc=100]以内であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、感光性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。ペンタノールは、PGMEAやDMDGに近い沸点と蒸発速度を有しているので、硬化性樹脂をペンタノールを用いてアルコール処理し、その後、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて感光性樹脂組成物を調製するのが好ましい。ペンタノールは、MBAにも近い沸点と蒸発速度を有しているので、MBAを合成時の希釈溶剤として使用し、ペンタノールを用いてアルコール処理し、さらに、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて感光性樹脂組成物を調製するのが特に好ましい。

【0159】このようにして得られる本発明の感光性樹脂組成物は、非常に露光感度が高く、少ない露光量で、あるいは、非常に短い露光時間で硬化させることが可能である。従って、パターン形成の所要時間を短縮化し、また、露光のためのエネルギーを節約することができる。さらに本発明の感光性樹脂組成物をガラス基板上にスピコートし、100mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で露光後、200℃で30分加熱して作成した膜厚1μmの塗膜を、ピッカース圧子最大荷重5mNとなる条件で表面硬度を測定したときのピッカース硬度は60以上となる。

【0160】本発明においては、次のような方法によって、感光性樹脂組成物の露光感度を評価することができる。まず、基板上に感光性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗布膜を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来さないものであれば、特に問題なく使用できる。塗布膜の厚さもちに制限はないが、通常は、1~10μm程度の厚さとする。この塗布膜を、適切な条件で、例えば70~150℃で、1~10分間、プリベークする。プリベーク後、既知の照射強

度で塗布膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

【0161】次に、プリベークした塗布膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗布膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される感光性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、感光性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗布膜を、適切な条件で、例えば180~280℃で、20~80分間、ポストベークする。ポストベーク後、塗布膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

【0162】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。  
残膜率(%) = (最終硬化後膜厚(μm) ÷ 現像前膜厚(μm)) × 100

【0163】一方、同じ感光性樹脂組成物を上記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、プリベークし、リファレンス用の塗布膜を形成する。このリファレンス用塗布膜を、当該塗布膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法でポストベークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無し」の最終膜厚とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

【0164】リファレンス残膜率(%) = (現像工程無しの最終膜厚(μm) ÷ 完全露光膜厚(μm)) × 100

このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量、感光性樹脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

【0165】本発明によれば、このようにして決定される最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは35mJ/cm<sup>2</sup>であるような非常に高感度の感光性樹脂組成物を得ることが可能である。

【0166】本発明の感光性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0167】カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層と、当該着色層を覆うように形成された保護層を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が

形成される場合もある。また、ブラックマトリクス層が形成された領域に合せて、透明電極板上若しくは着色層上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

【0168】着色層は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリクスは各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられている。着色層は、様々な方法で形成できるが、上記した感光性樹脂組成物を用いて顔料分散法により形成するのが好ましい。すなわち、上記した感光性樹脂組成物に着色顔料を分散させて塗工材料を調製し、透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより着色層を形成できる。着色層は、通常、1.5  $\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。

【0169】ブラックマトリクスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

【0170】保護膜は、上記した感光性樹脂組成物の塗工液を、スピニングコート、ロールコート、スプレー、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、2  $\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。スピニングコートを使用する場合、回転数は500～1500回転/分の範囲内で設定する。感光性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化されて保護膜となる。

【0171】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO) 等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500 nm程度、好ましくは100～300 nm程度とすることができる。

【0172】透明電極上の柱状スペーサーも、上記した感光性樹脂組成物の塗工液を、スピニングコート、ロールコート、スプレー、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成できる。柱状スペーサーは、例えば、5  $\mu\text{m}$ 程度の高さに形成される。スピニングコートの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500～1500回転/分の範囲内で設定すればよい。

【0173】このようにして製造されたカラーフィルターの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。

【0174】

【実施例】 (実施例1)

(1) 共重合樹脂 (1') の合成

下記分量

・トリシクロデカニルメタクリレート (TCDMA) : 378 g

・ベンジルメタクリレート (BzMA) : 343 g

・アクリル酸 (AA) : 128 g

・2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) : 94 g

のTCDMA、BzMA、AA、HEMAを、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 5 gと共に、650 gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000 gを入れた重合槽中に、100℃で6時間かけて滴下し、重合させ、原料重合体の溶液を得た。

【0175】次に、得られた原料重合体の溶液に、下記組成

・2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) : 56 g

・ラウリン酸ジブチル錫 : 1 g

・酢酸-3-メトキシブチル : 2260 g

・ハイドロキノン (HQ) : 2.5 g

の混合物を一括添加した後、加熱攪拌して、アルコール処理前の共重合樹脂 (1') を含有する反応液を得た。反応の進行はIR (赤外線吸収スペクトル) によりモニターしつつ、2200  $\text{cm}^{-1}$  のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

【0176】各単量体の仕込み割合 (モル%) は、次の通りである。TCDMA : BzMA : AA : HEMA : MOI = 26.3 : 29.7 : 27.3 : 11.1 : 5.5。

【0177】得られた反応液の固形率は23.6重量%、粘度は45.6  $\text{mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$  だった。得られた反応液をガラス板上に塗布した後、室温で一晩減圧して乾燥させ溶剤を取り除いた。得られた固体の酸価は101.9  $\text{mg KOH/g}$ 、重量平均分子量は25,400であった。

【0178】諸物性は、下記方法により測定した。

【0179】a. 固形分：アルミ皿に反応液0.7～0.8 gを精秤し入れ、105℃で6～7時間熱風乾燥機で乾燥させた後、直ちに乾燥重量を精秤し、反応液重量に対する乾燥重量の割合を求めた。

【0180】b. 粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ ) : B型粘度計を用いてローターNo. 1を用い、60回転にて測定した。

【0181】c. 酸価：試料をアセトンに溶解させ、クローレルレッドを指示薬として1/10NのNaOHで中和滴定することにより求めた。

【0182】d. 水酸基価：乾燥させた固形分1 gを

アセチル化可能な酸価を中和するのに必要なKOHの重量から求めた。

【0183】e. 重量平均分子量：GPC測定条件及びカラム

カラム：Schodex GPC KF-805L (昭和電工 (株) 製)

流量：1.0 (ml/min.)

温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

【0184】(2) 共重合樹脂 (1) の調製 (アルコール処理体の調製)

共重合樹脂 (1') を含有する反応液 (固形分 23.6 重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液) に対して、10 重量%の割合となるように1-ペンタノールを添加した後、熟成させた。1-ペンタノールを添加した反応液の一部は、90℃で11時間加熱攪拌して熟成させた。また、別の一部は、70℃で30時間加熱攪拌して熟成させた。熟成完了後に、どちらの場合も、酸無水物基

$[1783 \sim 1822 \text{ cm}^{-1}]$  /ベンゼン環  $[683 \sim 721 \text{ cm}^{-1}]$  で表される面積比が0.03以下になったことを、FT-IRスペクトルで確認した。このようにして、共重合樹脂 (1') のアルコール処理体である共重合樹脂 (1) を含有する反応液を得た。得られた反応液の固形分濃度は22.6重量%、粘度は30.6 mPa・s/25℃だった。

【0185】(3) 感光性樹脂組成物 (1) の調製

下記分量の各材料

・上記の共重合樹脂 (1) を含有する反応液 (固形分 22.6重量%) : 280.0重量部

・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート : 150.0重量部

・2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-メルフォリノプロパノン-1 : 9.8重量部

・2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール : 7.0重量部

・ジエチレングリコールジメチルエーテル : 59.0重量部

・酢酸-3-メトキシブチル : 7.4重量部

を室温で攪拌・混合し、感光性樹脂組成物 (1) を得た。

【0186】(実施例2)

(1) 共重合樹脂 (2) の調製

各単量体の仕込み割合を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成を行い、共重合樹脂 (2) を得た。

【0187】・TCDMA : BzMA : AA : HEM

A : MOI = 12.7 : 44.6 : 26.5 : 10.

8 : 5.4

【0189】・TCDMA : BzMA : AA : HEM  
A : MOI = 55.0 : 11.7 : 22.5 : 10.8 : 5.4

(比較例2)

(1) 共重合樹脂 (4) の調製

各単量体の仕込み割合を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成を行い、共重合樹脂 (4) を得た。

【0190】・BzMA : AA : HEMA : MOI = 57.3 : 26.5 : 10.8 : 5.4

(2) 感光性樹脂組成物 (3) の調製

また、共重合樹脂 (1) を共重合樹脂 (4) に変更した以外は実施例1と同様にして、感光性樹脂組成物 (3) を得た。

【0191】(実施例3)

(1) ブラックマトリックスの形成

厚み1.1mmのガラス基板 (旭硝子 (株) 製AL材)

上に、下記分量

・黒色顔料 : 23重量部

・高分子分散剤 (ビクケミー・ジャパン (株) 製Disperbyk 111) : 2重量部

・溶剤 (ジエチレングリコールジメチルエーテル) : 75重量部

の成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。

【0192】次に、下記分量

・上記の黒色顔料分散液 : 61重量部

・実施例1の感光性樹脂組成物 (1) : 20重量部

・ジエチレングリコールジメチルエーテル : 30重量部の成分を十分に混合して、遮光層用組成物を得た。

【0193】そして、厚み1.1mmのガラス基板 (旭硝子 (株) 製AL材) 上に上記遮光層用組成物をスピンコートで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。当該遮光層を、超高压水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0.05%水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0194】(2) 着色層の形成

上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板

上に、下記組成の赤色感光性樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布（塗布厚み 1.5  $\mu\text{m}$ ）し、その後、70℃のオープン中で30分間乾燥した。

【0195】次いで、赤色感光性樹脂組成物の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、赤色感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

【0196】次に、下記組成の緑色感光性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

【0197】さらに、下記組成の青色感光性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤（R）、緑（G）、青（B）の3色からなる着色層を作成した。

【0198】a. 赤色感光性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ビグメントレッド 177 : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル : 82 重量部
- b. 緑色感光性樹脂組成物の組成
- ・C. I. ビグメントグリーン 36 : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル : 82 重量部
- c. 青色感光性樹脂組成物の組成
- ・C. I. ビグメントブルー : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル : 82 重量部

【0199】（保護膜の形成）感光性樹脂組成物 (1) の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0200】（スペーサーの形成）感光性樹脂組成物 (1) の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離に、所定の形状、

大きさ、及び、間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0201】（実施例4）実施例3で得たカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度200℃でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネトンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、さらに透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

【0202】次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150℃で0.3 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を製作した。

【0203】（アルカリ可溶性の評価）実施例1で得られた共重合樹脂 (1) を含有する反応液、すなわちアルコール処理後の反応液（固形分：約22.6 wt%、溶剤：酢酸-3-メトキシベンジル）をテトラヒドロフランで希釈し、その希釈液をイソプロピルアルコール、ヘキサン又は両者の混合溶剤（イソプロピルアルコール：ヘキサン（重量比）=100:0~0:100）中に滴下し、析出した固体を回収し、さらに析出した固体を再び酢酸-3-メトキシベンジルで溶解し、テトラヒドロフランで希釈し、得られた希釈液を前回と同じか又は異なる比率のイソプロピルアルコール及び/又はヘキサンの単独又は混合溶剤中に滴下し、析出した固体を回収する。このような、再沈工程を3回繰り返すことにより、共重合体の精製を行う。次に精製した共重合体5 gを0.5% KOH水溶液100 mL中に添加し、1時間攪拌した後の共重合樹脂の溶解性を目視により評価した。同じようにして、実施例2で得られた共重合樹脂 (2) を含有する溶液のアルカリ溶解性を評価した。評価結果を第1表に示す。

【0204】（透明性の評価）実施例1で得られた共重合樹脂 (1) を含有する反応液に酢酸-3-メトキシベンジルを加えて希釈し、樹脂固形分として20 wt%溶液を調製し、1 cm<sup>2</sup>の石英セルに入れ、400 nmの光線透過率を測定した。同じようにして、実施例2で得られた共重合樹脂 (2) を含有する溶液の光線透過率を測定した。測定結果を第1表に示す。

【0205】

【表1】



第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
酸価 (mgKOH/g)	101.9	88.4	85.4
Mw	25400	28100	23800
アルカリ溶解性	○	○	×
透過率 (%) 400nm	75	73	80

【0206】(保存性の評価) 実施例1で得られたアルコール未処理の高感度樹脂(1')を含有する反応液、及び、アルコール処理した高感度樹脂(1)を含有する反応液を、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、各反応液の調製直後に行ったのと同様にB型粘度計を用いて測定した。

【0207】また、実施例2で得られたアルコール未処

\*理の感光性樹脂組成物(2')、及び、アルコール処理した感光性樹脂組成物(2)を、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、同様にB型粘度計を用いて測定した。調製直後の粘度に対する保存期間終了後の粘度の比を第2表に示す。

【0208】

【表2】

第2表

		保存性(粘度)			
		アルコール処理		未処理	
		室温保存 (2週間)	加熱保存 (70℃, 1.5日)	室温保存 (2週間)	加熱保存 (70℃, 1.5日)
実施例1	共重合樹脂(1)	1.009倍	1.030倍	1.190倍	1.630倍
実施例2	共重合樹脂(2)	1.010倍	1.040倍	1.210倍	1.690倍

【0209】(感度の評価) 10cm画のガラス基板上に、実施例1で得られた感光性樹脂組成物(1)をスピコーター(MIKASA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置して2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン製、形式MA1200)によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、2.5、3.5、5.0、100mJ/cm<sup>2</sup>の強度(405nm照度換算)で紫外線を照射した。

【0210】紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約1mm×3mmの矩形形状に塗布膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置(日本アールバ(株)製、Dektak 160)により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

【0211】次いで、塗布膜の露光部に0.05wt%の水酸化カリウム水溶液をスピン現像機(Appplied Process Technology, INK, MODEL:915)にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオーブン(足延研究所(株)製、SCOV-250 Hy 50

-So)により、200℃で30分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

【0212】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。

【0213】残膜率(%) = (最終硬化後膜厚(μm) ÷ 現像前膜厚(μm)) × 100

一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。まず、塗布膜の全面に100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、感光性樹脂組成物(1)の完全露光膜厚を測定した。次に、100mJ/cm<sup>2</sup>露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

【0214】リファレンス残膜率(%) = (現像工程無しの最終膜厚(μm) ÷ 完全露光膜厚(μm)) × 100

このようにして算出された残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、感光性樹脂組成物(1)の最低露光量と決定した。

【0215】さらに、上述したのと同じ方法により、感

光性樹脂組成物(2)の塗布膜を形成し、現像前膜厚、最終硬化後膜厚、完全露光膜厚、及び現像工程無しの場合の最終膜厚を測定し、感光性樹脂組成物(2)の最低露光量を決定した。

【0216】このようにして、各感光性樹脂組成物(1)及び(2)について最低露光量を決定した。結果を第3表に示す。

【0217】(硬度的評価)実施例1で得られた感光性樹脂組成物(1)をガラス基板上にスピンコートし、1\*

第2表

		最低硬化露光量(mJ)	ビッカース硬度
実施例1	感光性樹脂組成物1	100	80
実施例2	感光性樹脂組成物2	100	62
比較例2	感光性樹脂組成物3	100	43

## 【0219】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、耐熱性や強度に貢献する脂肪族炭化水素基や、アルカリ可溶性基、及び、硬化性に寄与する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量の制御可能な新規な共重合樹脂を提供するものである。

【0220】この硬化性樹脂は、非常に感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができ、硬化膜の硬度も非常に高く、また、耐熱性や強度にも優れている。従って、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適した硬化性樹脂である。この硬化性樹脂を、重合性のモノマーと混合することによって、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適した感光性樹脂組成物が得られる。

【0221】また、本発明の硬化性樹脂は、必要に応じてアルコール処理が行われている。このようなアルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こさず、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

【0222】さらに、本発明の共重合樹脂を製造する際に、非ニトリル系アノ系又はパーオキシド系の重合開始剤を用いて原料重合体を調製することにより、透明性の非常に優れた硬化性樹脂が得られる。また、透明性が高い場合には、共重合樹脂の塗膜の内部に光が十分に到達するので、感度の向上にも貢献する。

【0223】従って、本発明の共重合樹脂を主成分とする光硬化性の樹脂組成物は、感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。また、本

\*0.0mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で露光後、200℃で30分加熱して作成した膜厚1μmの塗膜を、ビッカース圧子を最大荷重5mNとなる条件で表面硬度をビッカース硬度として測定した。同じようにして、実施例2で得られた感光性樹脂組成物(2)の硬化膜の硬度を測定した。測定結果を第3表に示す。

【0218】

【表3】

発明の感光性樹脂組成物は、粘度上昇が起き難いので、保存性が高く、また、塗工ムラのない皮膜及びパターンが得られる。さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、高い透明性が求められる場合にも使用できる。

【0224】そして、本発明の感光性樹脂組成物は、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するためのコーティング材料として適している。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた施工性により均一で寸法安定性に優れた着色層、保護膜、及び柱状スペーサーを形成することができ、しかも、着色層及び保護膜にとって必要な透明性の要求を満たすこともできる。

【図面の簡単な説明】

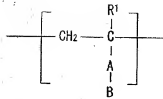
【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

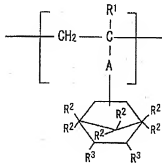
【符号の説明】

- 1…カラーフィルター
- 2…電極基板
- 3…間隙部
- 4…シール材
- 5…透明基板
- 6…ブラックマトリックス層
- 7 (7R、7G、7B)…着色層
- 8…保護膜
- 9…透明電極膜
- 10…配向膜
- 11…パール
- 12…柱状スペーサー

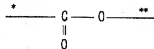
式 1 :



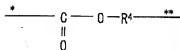
式 1a:



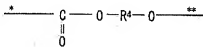
式 2a :



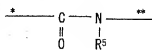
式 2b :



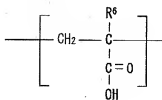
式 2c :



式 2d :



式 3 :



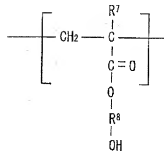
10

20

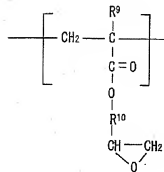
30

40

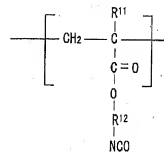
式 4 :



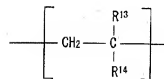
式 5 :



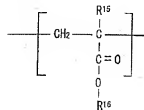
式 6 :



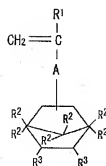
式 7 :



式 8 :



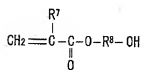
式 9 :



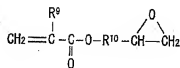
式 10 :



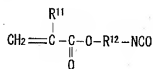
式 11 :



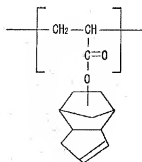
式 12 :



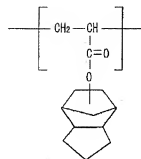
式 13 :



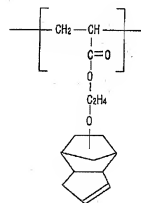
式 14a :



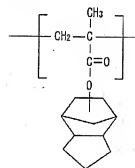
式 14b :



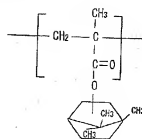
式 14c :



式 14d :

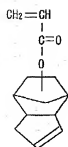


式 14e :

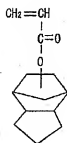


51

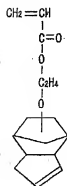
式15a:



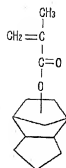
式15b:



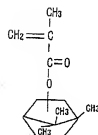
式15c:



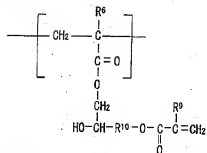
式15d:



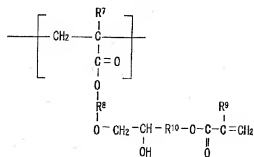
式15e：



式16a :

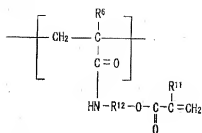


式16b :

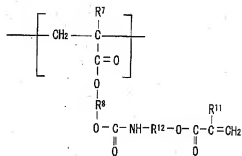


53

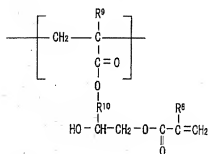
式17a:



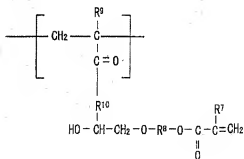
式17b:



式18a:



式18b:



10

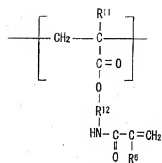
20

30

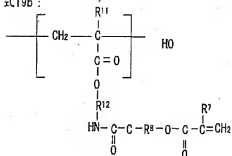
40

54

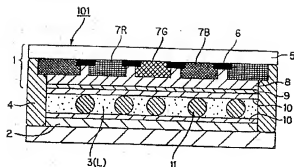
式19a:



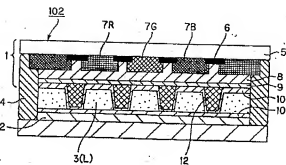
式19b:



【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年4月11日（2001. 4. 11）

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

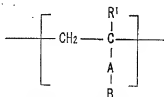
【発明の名称】硬化性樹脂及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、下記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有重合体からなることを特徴とする、硬化性樹脂。

【化 1】

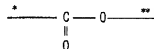
式 1 :



（式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、A は、下記式 2 a 乃至 2 d のいずれかで表される連結構造であり、B は、炭素数 6 以上の脂肪族環状炭化水素基である。）

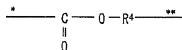
【化 2】

式 2 a :



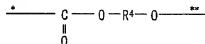
【化 3】

式 2 b :



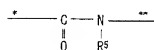
【化 4】

式 2 c :



【化 5】

式 2 d :

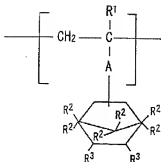


（式中、 $\text{R}^4$  は、炭素数 1～4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^5$  は、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基である。また、\* は主鎖側の結合を表し、\*\* は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。）

【請求項 2】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位は、下記式 1 a で表される構成単位であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性樹脂。

## 【化6】

式1a:



(式中、 $R^1$  及び  $A$  は上記と同じである。 $R^2$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基であって同一でも異なってもよく、 $R^3$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基であって同一でも異なってもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成しているもよい。)

【請求項3】 前記式 1 a で表される構成単位が、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボニル基を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の硬化性樹脂。

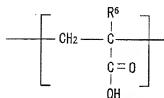
【請求項4】 前記連結構造  $A$  が、前記式 2 a 又は式 2 c で表される連結構造であることを特徴とする、請求項 3 に記載の硬化性樹脂。

【請求項5】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有エポキシド化合物が当該エポキシド化合物のエポキシ基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にエーテル結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項6】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記水酸基を有する構成単位として下記式 4 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有エポキシド化合物として、下記式 12 で表される 1, 2-エポキシド化合物が結合していることを特徴とする、請求項 5 に記載の硬化性樹脂。

## 【化7】

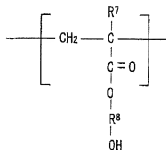
式3:



(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

## 【化8】

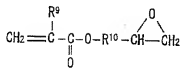
式4:



(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

## 【化9】

式12:



(式中、 $R^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $R^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項7】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

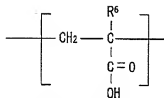
【請求項8】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記水酸基を有する構成単位として下記式 4 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有イソシ



アネート化合物として、下記式 13 で表される (メタ) アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が結合していることを特徴とする、請求項 7 に記載の硬化性樹脂。

【化 10】

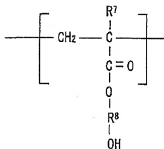
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基である。)

【化 11】

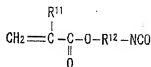
式 4 :



(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は、炭素数 2~4 のアルキレン基である。)

【化 12】

式 13 :



(式中、 $\text{R}^{11}$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  はアルキレン基である。)

【請求項 9】 さらに、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して、前記主鎖の酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合していることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の硬化性樹脂。

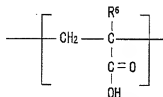
【請求項 10】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物が自己のカルボキシル基を介して前記エポキシ基

の少なくとも一部にエステル結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 11】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記エポキシ基を有する構成単位として下記式 5 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物として、下記式 10 で表される不飽和カルボン酸が結合していることを特徴とする、請求項 10 に記載の硬化性樹脂。

【化 13】

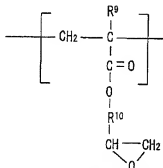
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基である。)

【化 14】

式 5 :



(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2~4 のアルキレン基である。)

【化 15】

式 10 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基である。)

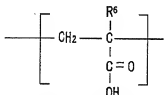
【請求項 12】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位と

らなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有水酸化化合物が当該水酸化化合物の水酸基を介して前記エポキシ基の少なくとも一部にエーテル結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 13】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記エポキシ基を有する構成単位として下記式 5 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物として、下記式 1 で表される不飽和水酸化化合物が結合していることを特徴とする、請求項 12 に記載の硬化性樹脂。

【化 16】

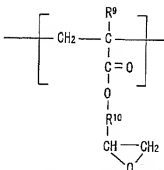
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 17】

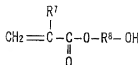
式 5 :



(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 18】

式 11 :



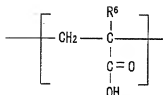
(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 14】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物が自己のカルボキシル基を介して前記イソシアネート基の少なくとも一部にアミド結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 15】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記イソシアネート基を有する構成単位として下記式 6 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物として、下記式 10 で表される不飽和カルボン酸が結合していることを特徴とする、請求項 14 に記載の硬化性樹脂。

【化 19】

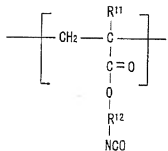
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 20】

式 6 :



(式中、 $\text{R}^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化 21】

式 10 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル

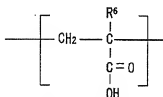
基である。)

【請求項 16】 少なくとも、前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、前記酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有水酸化化合物が当該水酸化化合物の水酸基を介して前記イソシアネート基の少なくとも一部にウレタン結合している脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【請求項 17】 前記主鎖は、前記酸性官能基を有する構成単位として下記式 3 で表される構成単位、及び、前記イソシアネート基を有する構成単位として下記式 6 で表される構成単位を有すると共に、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物として、下記式 11 で表される不飽和水酸化化合物が結合していることを特徴とする、請求項 16 に記載の硬化性樹脂。

【化 22】

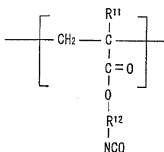
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 23】

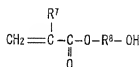
式 6 :



(式中、 $\text{R}^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化 24】

式 11 :

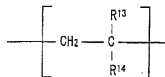


(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 18】 主鎖構成単位として、さらに、下記式 7 で表される構成単位、及び/又は下記式 8 で表される構成単位を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 17 いずれかに記載の硬化性樹脂。

【化 25】

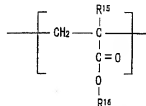
式 7 :



(式中、 $\text{R}^{13}$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{14}$  は、芳香族炭素環である。)

【化 26】

式 8 :



(式中、 $\text{R}^{15}$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{16}$  は、アルキル基又はアラルキルである。)

【請求項 19】 仕込み量換算で、前記式 1 で表される構成単位を 5～50 モル%、前記酸性官能基を有する構成単位を 5～50 モル%、前記水酸基を有する構成単位を 2～50 モル%、前記式 7 で表される構成単位を 0～75 モル%、前記式 8 で表される構成単位を 0～75 モル%、及び、前記ラジカル重合性基含有エポキシ化合物又は前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を 2～50 モル%の割合で含有し、酸価が 5～400 mg KOH/g であり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が 10,000～1,000,000 であることを特徴とする、請求項 18 に記載の硬化性樹脂。

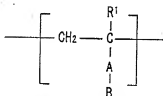
【請求項 20】 仕込み量換算で、前記式 1 で表される構成単位を 5～50 モル%、前記酸性官能基を有する構成単位を 5～50 モル%、前記エポキシ基を有する構成単位又は前記イソシアネート基を有する構成単位を 2～50 モル%、前記式 7 で表される構成単位を 0～75 モル%、前記式 8 で表される構成単位を 0～75 モル%、及び、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又は前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物を 2～50 モル%の割合で含有し、酸価が 5～400 mg KOH/g

であり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が 10,000~1,000,000であることを特徴とする、請求項 18 に記載の硬化性樹脂。

【請求項 21】 少なくとも、下記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有エポキシド化合物又はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記酸性官能基を有する構成単位又は前記水酸基を有する構成単位に導入することを特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化 27】

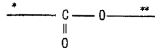
式 1 :



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、A は、下記式 2a 乃至 2d のいずれかで表される連結構造であり、B は、炭素数 6 以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

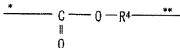
【化 28】

式 2a :



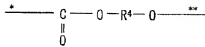
【化 29】

式 2b :



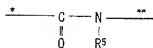
【化 30】

式 2c :



【化 31】

式 2d :

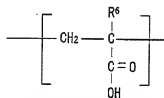


(式中、R<sup>1</sup>は、炭素数 1~4 のアルキレン基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数 1~3 のアルキル基である。また、\* は主鎖側の結合を表し、\*\* は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項 22】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式 3 で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有エポキシド化合物を用いることを特徴とする、請求項 21 に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化 32】

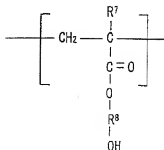
式 3 :



(式中、R<sup>6</sup>は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基である。)

【化 33】

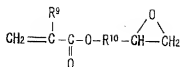
式 4 :



(式中、R<sup>7</sup>は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、R<sup>8</sup>は、炭素数 2~4 のアルキレン基である。)

【化 34】

式 12 :

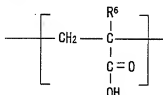


(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 23】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式 3 で表される構成単位を含み、前記水酸基を有する構成単位としては下記式 4 で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、下記式 13 で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物を用いることを特徴とする、請求項 21 に記載硬化性樹脂製造方法。

【化 35】

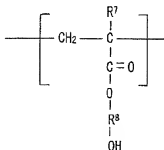
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 36】

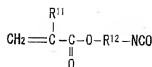
式 4 :



(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 37】

式 13 :



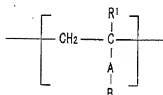
(式中、 $\text{R}^{11}$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  はアルキレン基である。)

【請求項 24】 前記の原料重合体に、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることを特徴とする、請求項 23 に記載の硬化性樹脂製造方法。

【請求項 25】 少なくとも、下記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、エポキシ基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記エポキシ基を有する構成単位に導入することを特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化 38】

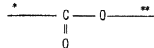
式 1 :



(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、A は、下記式 2a 乃至 2d のいずれかで表される連結構造であり、B は、炭素数 6 以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

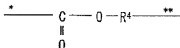
【化 39】

式 2a :



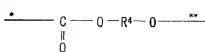
【化 40】

式 2b :



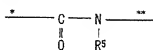
【化 41】

式 2c :



【化 4 2】

式 2d :

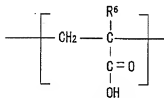


(式中、 $\text{R}^4$  は、炭素数 1～4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^5$  は、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基である。また、 $\cdot$  は主鎖側の結合を表し、 $\cdot \cdot$  は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項 2 6】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式 3 で表される構成単位を含み、前記エポキシ基を有する構成単位としては下記式 5 で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有カルボキシ化合物としては、下記式 10 で表される不飽和カルボン酸を用いることを特徴とする、請求項 2 5 に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化 4 3】

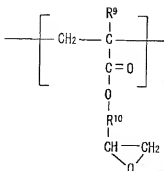
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 4 4】

式 5 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 4 5】

式 10 :

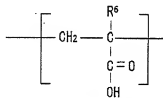


(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【請求項 2 7】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式 3 で表される構成単位を含み、前記エポキシ基を有する構成単位としては下記式 5 で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有水酸化化合物としては、下記式 11 で表される不飽和水酸化化合物を用いることを特徴とする、請求項 2 5 に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化 4 6】

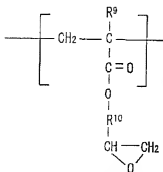
式 3 :



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 4 7】

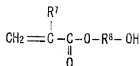
式 5 :



(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【化 48】

式 11:

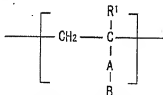


(式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は、炭素数 2～4 のアルキレン基である。)

【請求項 28】 少なくとも、下記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、イソシアネート基を有する構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を反応させて、ラジカル重合性基を前記イソシアネート基を有する構成単位に導入することの特徴とする、硬化性樹脂の製造方法。

【化 49】

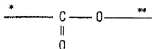
式 1:



(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、A は、下記式 2 a 乃至 2 d のいずれかで表される連結構造であり、B は、炭素数 6 以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

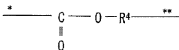
【化 50】

式 2 a:



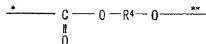
【化 51】

式 2 b:



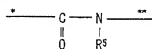
【化 52】

式 2 c:



【化 53】

式 2 d:

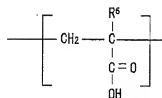


(式中、 $\text{R}^4$  は、炭素数 1～4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^5$  は、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基である。また、\* は主鎖側の結合を表し、\*\* は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【請求項 29】 前記式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボルニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式 3 で表される構成単位を含み、前記イソシアネート基を有する構成単位としては下記式 6 で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物としては、下記式 10 で表される不飽和カルボン酸を用いることを特徴とする、請求項 28 に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化 54】

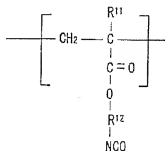
式 3:



(式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【化 55】

式 6:



(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化56】

式10：

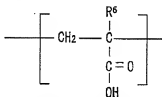


(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【請求項30】 前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソボニル基を有する構成単位を含み、前記酸性官能基を有する構成単位としては下記式3で表される構成単位を含み、前記イソシアネート基を有する構成単位としては下記式6で表される構成単位を含み、前記ラジカル重合基含有水酸化化合物としては、下記式11で表される不飽和酸化合物を用いることを特徴とする、請求項28に記載の硬化性樹脂製造方法。

【化57】

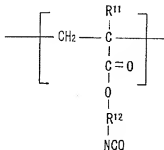
式3：



(式中、 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。)

【化58】

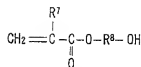
式6：



(式中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$  は、アルキレン基である。)

【化59】

式11：



(式中、 $R^7$  は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^8$  は、炭素数2～4のアルキレン基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な硬化性樹脂、及び、当該硬化性樹脂を含有する感光性樹脂組成物、特にカラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは、液晶層のスペーサの形成材料として有用な硬化性樹脂及び感光性樹脂組成物、さらには、それらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータなどのフラットディスプレイとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置(1001)は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板等の電極基板2とを対向させて1～10μm程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶化合物Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色(通常、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原則)を所定順序に配列した着色層7又は最近ではカラーフィルターと、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

【0003】カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来すと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。



【0004】スぺーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素部に配置された場合、パールの部分がバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スぺーサー12を形成することが行われるようになってきた。柱状スぺーサーは液晶層の厚みを規定し、カラーフィルターの表示品位を左右する重要な部位であるために、高耐熱性、高硬度と言った高い信頼性が要求される。

【0005】上記の着色層7、保護膜8及び柱状スぺーサー12は、樹脂を用いて形成することができる。着色層7は、各色の画素ごとに所定のパターンに形成する必要がある。保護膜8は、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スぺーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって用意に限定することができる硬化性樹脂を用いて着色層、保護膜及び柱状スぺーサーが形成されるようになった。

【0006】また、着色層や保護膜や柱状スぺーサーを形成するために、硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ現像できるようにした硬化性樹脂が開発されている。

【0007】アルカリ可溶性光硬化性樹脂としては、例えば、重量平均分子量が約2,000のオークレゾールノボラックエポキシアクリレート等が知られている。この樹脂は、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基を有している。しかし、この樹脂は、硬化性を規定するアクリロイル基としてモノマー成分を使用することから、成膜時の信頼性が低く、例えば液晶部へ残留モノマー単位が溶出するなどの恐れがあり、また、アルカリ現像時の溶出量が多く、減膜する場合があり、さらに、硬化物の耐熱性も低い。

【0008】また、硬化性を付与するためにアクリロイル基等のラジカル重合性基を化合物の分子構造中に導入する方法としては、例えば、ジオール類に過剰のジソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を残した反応物を調製し、この反応物のイソシアネート基を2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどと反応させてウレタンアクリレートを生成させることによって、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する

方法が知られている。しかしながら、この方法では、原理的に分子構造の両末端だけにしか(メタ)アクリロイル基が導入されない。さらに、一分子中に(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基を2個以上有する多官能化合物を含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル重合性基の含有量を制御することはできず、ゲル化等の問題もある。

【0009】そこで、本発明者らは、カルボキシ基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、そのカルボキシ基又は水酸基の少なくとも一部に(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が当該化合物のイソシアネート基の反応により結合した光硬化性樹脂を提案し、既に特許出願している(特開平11-349631)。

【0010】上記提案に係る光硬化性樹脂は、アルカリ可溶性のカルボキシ基とラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基の量を自由に調節できるという利点を有するものではあるが、感度が十分とは言えず、少ない露光量でも速やかに硬化させるためには比較的多量の光開始剤を必要とする。しかしながら、光開始剤を多量に用いると、樹脂が着色し易くなる、不純物としての影響が大きくなり特に液晶汚染の原因となる、或いは、塗膜表面にブリードアウトして膜物性を損なう、などの不都合を生じる。

【0011】さらに、上記光硬化性樹脂は耐熱性が不十分である。樹脂の耐熱性を向上させるために、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位を樹脂分子中に導入する方法が考えられる。しかし、非アルカリ可溶性基である脂肪族環状炭化水素基の含有率が大きくなると耐熱性は向上するが、樹脂のアルカリ可溶性が低下してしまい、アルカリ可溶性と耐熱性を両方も最適化することは困難であった。

【0012】このように、硬化性樹脂を使用してカラーフィルターの着色層、保護膜及び柱状スぺーサーを形成すると便利であるが、従来の硬化性樹脂においては、脂肪族環状炭化水素基等の非アルカリ可溶性基やカルボキシ基等のアルカリ可溶性基、及び、(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の量を、その硬化性、耐熱性、及びアルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その目的は、非アルカリ可溶性基、アルカリ可溶性基、及び(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量を制御することが可能で、アルカリ可溶性や硬化性だけでなく、耐熱性や強度にも優れた新規な共重合樹脂、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスぺーサー用として有用な共重合樹脂を提供することにある。

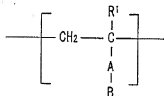
【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明によれば、少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とする、硬化性樹脂が提供される。

【0015】

【化60】

式1：

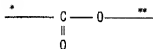


(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。)

【0016】

【化61】

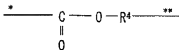
式2a：



【0017】

【化62】

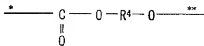
式2b：



【0018】

【化63】

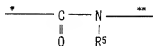
式2c：



【0019】

【化64】

式2d：



(式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～4のアルキレン基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

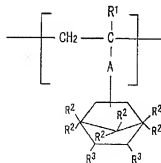
【0020】上記硬化性樹脂においては、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位が硬化性樹脂の耐熱性や強度に寄与し、酸性官能基を有する構成単位が硬化性樹脂のアルカリ溶解性に寄与し、ラジカル重合性基を有する構成単位が光硬化性や硬化感度に寄与する。本発明によれば、これらの機能的に異なる各構成単位の含有量を自由に制御することができるので、非常に感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができ、硬化膜の硬度も非常に高く、また、耐熱性や強度にも優れた硬化性樹脂が得られる。この硬化性樹脂を、重合性のモノマーと混合することによって、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適した感光性樹脂組成物が得られる。

【0021】上記硬化性樹脂の前記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位は、下記式1aで表される構成単位であることが好ましい。

【0022】

【化65】

式1a：



(式中、R<sup>1</sup>及びAは上記と同じである。R<sup>2</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく、R<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であって同一でも異なってもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成していてもよい。)

【0023】さらに、脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位としては、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基又はイソペンニル基を有するものが特に好ましい。

【0024】また、本発明の硬化性樹脂は、必要に応じてアルコール処理が行われている。このようなアルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こさなく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

【0025】本発明の硬化性樹脂は、少なくとも脂肪族環状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する構成単位、及び、ラジカル重合性基を導入できる官能基を有する構成単位からなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する構成単位、エステル基を有する構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体（原料重合体）に、ラジカル重合性基含有化合物を反応させて光硬化性のラジカル重合性基を主鎖に結合させることにより得られる。

【0026】ラジカル重合性基含有化合物の足場としては、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いることができる。

【0027】ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とエポキシ基を有する化合物（ラジカル重合性基含有エポキシ化合物）又は、ラジカル重合性基とイソシアネート基を有する化合物（ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体導入することができる。

【0028】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物（ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物）又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物（ラジカル重合性基含有水酸化化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体導入することができる。

【0029】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてイソシアネート基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物（ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物）又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物（ラジカル重合性基含有水酸化化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を原料重合体導入することができる。

【0030】

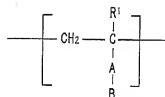
【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。なお、本発明において（メタ）アクリルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

【0031】本発明により提供される硬化性樹脂は、少なくとも、下記式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する構成単位と、ラジカル重合性基を有する構成単位とが連結した分子構造を有する脂肪族環状炭化水素基含有共重合体からなることを特徴とするものである。

【0032】

【化66】

式1：

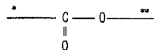


（式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、Aは、下記式2a乃至2dのいずれかで表される連結構造であり、Bは、炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基である。）

【0033】

【化67】

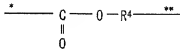
式2a：



【0034】

【化68】

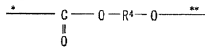
式2b：



【0035】

【化69】

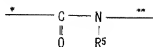
式2c：



【0036】

【化70】

式 2d:



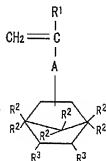
(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数1~4のアルキレン基であり、 $\text{R}^5$ は、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基である。また、\*は主鎖側の結合を表し、\*\*は脂肪族環状炭化水素基側の結合を表す。)

【0037】式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位は、耐熱性に寄与する成分であるが、アルカリ可溶性を低下させる性質も有しているため、その配合割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度に応じて調節される。脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、下記式9で表されるような二重結合含有基と脂肪族環状炭化水素基を有する化合物を使用することができる。

【0038】

【化71】

式 9:

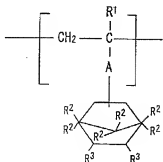


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及びAは上記と同じである。) 上記式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位としては、下記式1aで表されるものが好ましい。

【0039】

【化72】

式 1a:



(式中、 $\text{R}^1$ 及びAは上記と同じである。 $\text{R}^2$ は、それぞ

れ水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であって同一でも異なっているもよく、 $\text{R}^3$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であって同一でも異なっているもよく又は両者が一つとなって炭素環を形成しているもよい。)

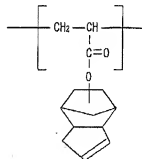
【0040】上記式1において、 $\text{R}^1$ は、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基Bは、炭素環骨格を有する脂肪族基であり、6以上の炭素原子のみで環構造が形成されている必要があるが、炭素環上に置換基や側鎖を有しているもよい。炭素数6以上の脂肪族環状炭化水素基としては、シクロヘキシル基、オクチル基等のほか、式1aに含まれる脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基(トリシクロデカニル基)、ジシクロペンテニル基、イソボニル基などを例示することができ、脂肪族環状炭化水素基は、前記式2a乃至2dのいずれかの連結構造Aにより主鎖構成単位に連結される。

【0041】式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位として、具体的には、下記式14a乃至14eで表されるものを例示することができる。これらの構成単位は、脂肪族環状炭化水素基としてジシクロペンタニル基(トリシクロデカニル基)、ジシクロペンテニル基又はイソボニル基が、式2a又は式2cで表される連結構造Aにより主鎖構成単位にペンダント状に連結されている。

【0042】

【化73】

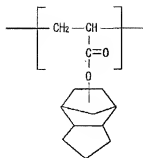
式14a:



【0043】

【化74】

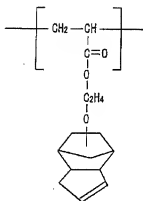
式14b:



【0044】

【化75】

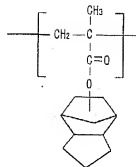
式14c:



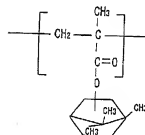
【0045】

【化76】

式14d:



式14e:

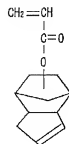


【0046】また、式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位を導入するために使用される単量体としては、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンタニル基又はイソボルニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを例示することができる。特に、上記式14a乃至14eの構成単位に対応する単量体としては、下記式15aで表されるジシクロペンタニルアクリレート、下記式15bで表されるジシクロペンタニルアクリレート、下記式15cで表されるジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、下記式15dで表されるジシクロペンタニルメタクリレート、下記式15eで表されるイソボルニルメタクリレートを例示できる。

【0047】

【化77】

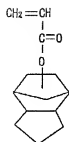
式15a:



【0048】

【化78】

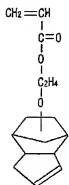
式15b:



【0049】

【化79】

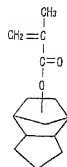
式15c:



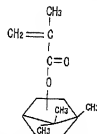
【0050】

【化80】

式15d:



式15e:



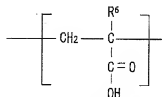
【0051】酸性官能基を有する構成単位は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、通常はカルボキシ基であるが、アルカリ現像性に寄与できる成分であればカルボキシ基以外のものでもよい。

【0052】酸性官能基を有する構成単位としては、下記式3で表される構成単位が好ましい。

【0053】

【化81】

式3:



(式中、 $R^6$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

【0054】式3に含まれる $R^6$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $R^1$ と同様である。式3の構成単位を導入するために使用される単量体としては、下記式10で表される化合物を例示すること

ができ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。

【0055】

【化82】

式10：



【0056】ラジカル重合性基を有する構成単位は、光硬化性に寄与する成分である。ラジカル重合性基を有する構成単位は、通常、ラジカル重合性基含有化合物の足場となる重合性成分を他のモノマーと共重合させて主鎖中に導入した後、当該重合性成分から誘導された構成単位にラジカル重合性基含有化合物を結合させることにより形成する。

【0057】ラジカル重合性基含有化合物の足場としては、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いることができる。

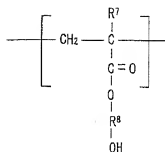
【0058】ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とエポキシ基を有する化合物（ラジカル重合性基含有エポキシド化合物）又は、ラジカル重合性基とイソシアネート基を有する化合物（ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を含有するペンダント構造を形成することができる。水酸基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0059】水酸基を有する構成単位としては、下記式4で表される構成単位が好ましい。

【0060】

【化82】

式4：



（式中、 $\text{R}^7$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $\text{R}^8$ は、炭素数2～4のアルキレン基である。）

【0061】式4に含まれる $\text{R}^7$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $\text{R}^1$ と同様である。 $\text{R}^8$ は、炭素数2～4のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示できる。式4の構成単位を導入するために使用される単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

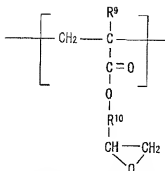
【0062】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物（ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物）又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物（ラジカル重合性基含有水酸化化合物）を反応させることにより、ラジカル重合性基を含有するペンダント構造を形成することができる。エポキシ基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。エポキシ基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエポキシ基を有する化合物を使用することができる。

【0063】エポキシ基を有する構成単位としては、下記式5で表される構成単位が好ましい。

【0064】

【化84】

式 5 :



(式中、 $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2~4 のアルキレン基である。)

【0065】式 5 に含まれる  $\text{R}^9$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、式 1 の  $\text{R}^1$  と同様である。 $\text{R}^{10}$  は、炭素数 2~4 のアルキレン基であり、式 4 の  $\text{R}^2$  と同様である。式 5 の構成単位を導入するために使用される単量体としては、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルエチレンエポキシド、(メタ) アクリロイル-n-プロピレンエポキシド等が例示される。

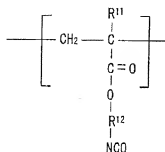
【0066】ラジカル重合性基含有化合物の足場としてイソシアネート基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基含有化合物として、ラジカル重合性基とカルボキシル基を有する化合物 (ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物) 又は、ラジカル重合性基と水酸基を有する化合物 (ラジカル重合性基含有水酸化化合物) を反応させることにより、ラジカル重合性基を導入できる。イソシアネート基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調整される。イソシアネート基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とイソシアネート基を有する化合物を使用することができる。

【0067】イソシアネート基を有する構成単位としては、下記式 6 で表される構成単位が好ましい。

【0068】

【化 8 5】

式 6 :



(式中、 $\text{R}^{11}$  は、水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  は、アルキレン基である。)

【0069】式 6 の構成単位を導入するために使用される単量体としては、(メタ) アクリロイル基が炭素数 2~6 のアルキレン基を介してイソシアネート基 ( $\text{-NCO}$ ) と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工 (株) 製「カレンズ MOI」等の商品名で市販されている。

【0070】本発明において硬化性樹脂の主鎖は、式 1 で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式 3 のような構成単位と、ラジカル重合性基を導入するための足場となる式 4、式 5 又は式 6 のような構成単位とを必須の共重合成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、主鎖には、芳香族炭素環を有する構成単位、及び/又は、エステル基を有する構成単位が含有されていてもよい。

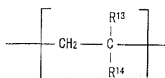
【0071】芳香族炭素環を有する構成単位は、硬化性樹脂をカラーフィルターの保護膜等の塗膜形成用とする際に、当該硬化性樹脂に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と芳香族炭素環とを有する化合物を使用することができる。

【0072】芳香族炭素環を有する構成単位としては、下記式 7 で表される構成単位が好ましい。

【0073】

【化 8 6】

式 7 :



(式中、 $\text{R}^{13}$  は、水素原子又は炭素数 1~5 のアルキル基であり、 $\text{R}^{14}$  は、芳香族環である。)



【0074】式7に含まれる $R^{15}$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $R^1$ と同様である。式7中に含まれる $R^{16}$ は芳香族炭素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。式7の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸機等で置換されていてもよい。

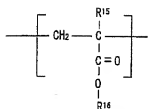
【0075】エステル基を有する構成単位は、硬化性樹脂のアルカリ現像性を抑制する成分である。エステル基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエステル基とを有する化合物を使用することができる。

【0076】エステル基を有する構成単位としては、下記式8で表される構成単位が好ましい。

【0077】

【化87】

式8：



(式中、 $R^{15}$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^{16}$ は、アルキル基又はアラルキルである。)

【0078】式8中に含まれる $R^{15}$ は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、式1の $R^1$ と同様である。また、 $R^{16}$ はアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、炭素数1～2のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。式8の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエステル類が例示される。

【0079】上記したような各構成単位、すなわち、脂肪族環状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する式3の構成単位、水酸基を有する式4の構成単位、エポキシ基を有する式5の構成単位、イソシアネ

ート基を有する式6の構成単位、芳香族炭素環を有する式7の構成単位、及び、エステル基を有する式8の構成単位を硬化性樹脂の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

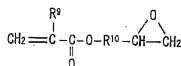
【0080】上述したように、ラジカル重合性基含有化合物の足場として水酸基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基を主鎖に導入するためにラジカル重合性基含有エポキシド化合物又はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を用いることができる。また、ラジカル重合性基含有化合物の足場としてエポキシ基又はイソシアネート基を有する構成単位を用いる場合には、ラジカル重合性基を主鎖に導入するためにラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を用いることができる。

【0081】ラジカル重合性基含有エポキシド化合物としては、下記式12で表される1，2-エポキシド化合物が好ましい。このエポキシド化合物は、エポキシ基を有する式5の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0082】

【化88】

式12：

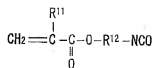


ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、下記式13で表される化合物が好ましい。このイソシアネート化合物は、イソシアネート基を有する式6の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0083】

【化89】

式13：



ラジカル重合性基含有カルボキシル化合物としては、下記式10で表される化合物が好ましい。このカルボキシル化合物は、酸性官能基を有する式3の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0084】

【化90】

式10:

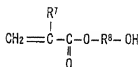


ラジカル重合性基含有水酸化合物としては、下記式1で表される化合物が好ましい。この水酸化合物は、水酸基を有する式4の構成単位を導入するために使用される単量体と同じものである。

【0085】

【化91】

式11:



本発明の硬化性樹脂において、主鎖の各構成単位及びラジカル重合性基含有化合物により導入されるラジカル重合性基導入単位の含有量は、主鎖を形成するための単量体とラジカル重合性基含有化合物の総使用量（総仕込み量）を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

【0086】先ず、式1で表される脂肪族環状炭化水素基含有構成単位の含有割合は、仕込み量換算で5モル%～50モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。脂肪族環状炭化水素基含有構成単位の含有割合が5モル%未満では、樹脂の耐熱性が不十分となりやすく、50モル%を超えると樹脂のアルカリ可溶性が不十分となりやすい。

【0087】酸性官能基を有する式3のような構成単位の含有割合は、上述したように要求されるアルカリ可溶性の程度に応えるべく調節され、通常は仕込み量換算で5モル%～50モル%、好ましくは10モル%～35モル%とされる。

【0088】水酸基を有する式4のような構成単位、エポキシ基を有する式5のような構成単位、又は、イソシアネート基を有する式6のような構成単位の含有割合は、要求される光重合性の程度（感度）に応えるべく調節され、通常は仕込み量換算で2モル%～50モル%、好ましくは5モル%～30モル%とされる。これらの構成単位はラジカル重合性基を導入する部分なので、これらの構成単位が少なすぎる場合には、水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基の量に対するラジカル重合性基の導入率が低いとしても、硬化性樹脂全体に対するラジカル重合性基の含有率が低くなり、高感度が得られない。一方、これらの構成単位が多すぎる場合には有機溶剤に溶け難くなるので、硬化性樹脂の合成が困難にな

る。

【0089】芳香族炭素環を有する式7のような構成単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、通常は仕込み量換算で0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0090】エステル基を有する式8のような構成単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、通常は仕込み量換算で0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0091】ラジカル重合性基導入剤としてのラジカル重合性基含有化合物の使用量は、通常は仕込み量換算で2モル%～50モル%、好ましくは5モル%～30モル%とされる。ラジカル重合性基含有化合物の仕込み量は、硬化性樹脂の感度を向上させるために特に重要である。ラジカル重合性基含有化合物の仕込み量を大きくしてラジカル重合性基を多量に導入すれば、光硬化反応の感度を上げることができるが、仕込み量が多すぎる場合には硬化性樹脂中に未反応のラジカル重合性基含有化合物が多量に残ってしまい、当該硬化性樹脂を用いて形成した塗膜の物性を低下させる。

【0092】上記の硬化性樹脂を製造するには、先ず、少なくとも脂肪族環状炭化水素基を有する式1の構成単位、酸性官能基を有する式3のような構成単位、及び、ラジカル重合性基を導入できる官能基を有する式4、式5又は式6のような構成単位が連結してなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する式7のような構成単位、エステル基を有する式8のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体（原料重合体）を合成し、それからラジカル重合性基含有化合物を反応させて光硬化性の脂肪族環状炭化水素基含有重合体を合成すればよい。

【0093】原料重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等を用いることができる。

【0094】原料重合体を製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾブス（2, 4-ジメチルパレロニトリル）、2, 2'-アゾブス（4-メチルパレロニトリル、2, 4-ジメチルパレロニトリル）等のニトリル系ア化化合物（ニトリル系アゾ系重合開始剤）；ジメチル2, 2'-

アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物(非ニトリル系アゾ系重合開始剤); *tert*-ヘキシルペルオキシバレート、*tert*-*tert*-ブチルペルオキシバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、サクシニクペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、*tert*-ヘキシルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、4-メチルペンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物(パーオキシド系重合開始剤); および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0095】本発明の硬化性樹脂を用いてカラーフィルターの着色層、または当該着色層を被覆する保護膜を形成する場合には、当該硬化性樹脂に対して高い透明性が求められる。透明性の高い硬化性樹脂を必要とする場合には、二重結合含有基と酸性官能基を有する単量体、及び二重結合含有基と水酸基を有する単量体、さらに必要に応じてその他の単量体を反応させて硬化性樹脂用の原料重合体、すなわち硬化性樹脂の主鎖部分を形成する際に、非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はパーオキシド系重合開始剤を用いて重合反応を行うのが好ましい。非ニトリル系アゾ系又はパーオキシド系の重合開始剤としては、上述したようなものを使用することができる。

【0096】原料重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類; *n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類; ジメチルキシタントゲンジスルフィド、ジソブロピルキシタントゲンジスルフィド等のキシタントゲン類; ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルステレンダイマー等が挙げられる。

【0097】原料重合体は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。ランダム共重合体を製造する場合には、各単量体や触媒等からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80~110℃の温度条件で2~5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

【0098】原料重合体のポリスチレン換算重量平均分子(以下、単に「重量平均分子量」または「Mw」と

いう。)が10,000~1,000,000の範囲のものとして、酸価が5mg KOH/g~400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g~400mg KOH/gのものとして好ましい。

【0099】次に、このようにして合成された原料重合体に、適切なラジカル重合性基含有化合物を反応させる。

【0100】原料重合体が水酸基を有する場合、すなわち原料重合体の主鎖が、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、水酸基を有する式4のような構成単位とからなる場合には、少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中にラジカル重合性基含有エポキシ化合物を添加する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。

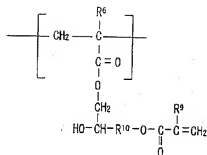
【0101】触媒としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。また、反応に際しては、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノ、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカタコール、2, 3-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0102】例えば、式12で表される1, 2-エポキシド化合物は、式3で表される構成単位に含まれる酸性基の少なくとも一部と反応してエステル結合し、下記式16aの構成単位を形成する。また、当該1, 2-エポキシド化合物は、式4で表される構成単位に含まれる水酸基の少なくとも一部と反応してエーテル結合し、下記式16bの構成単位を形成する。上記のエステル結合とエーテル結合は一方のみが又は両方が同時に生じる。

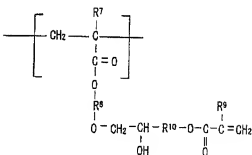
【0103】

【化92】

式16a:



式16b:



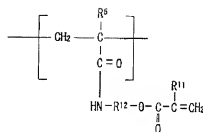
【0104】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を用いる場合には、少量の触媒の存在下、当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、水酸基を有する原料重合体、すなわち、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、水酸基を有する式4のような構成単位とからなる主鎖を有する原料重合体の溶液に滴下する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。この場合の触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2, 3-ジ-tert-ブチルp-クレンゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0105】例えば、式13で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物は、式3で表される構成単位に含まれる酸性基の少なくとも一部と反応して炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記式17aの構成単位を形成する。また、当該イソシアネート化合物は、式4で表される構成単位に含まれる水酸基の少なくとも一部と付加反応してウレタン結合により結合し、下記式17bの構成単位を形成する。

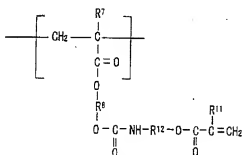
【0106】

【化93】

式17a:



式17b:



【0107】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物と水酸基との反応は、当該イソシアネート化合物と酸性官能基、特にカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのためラジカル重合性基は、水酸基を有する構成単位に主として導入され、また、酸性官能基を有する構成単位には、その酸性官能基の一部にラジカル重合性基が導入されるとしても、ほとんどの酸性官能基が残存する。

【0108】酸性官能基と水酸基とを有する原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて得られる共重合体を溶剤に溶解または分散させると、室温の下ですら分子量が増大して、粘度が急速に上昇する。そして、この共重合樹脂をエポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解または分散させてコーティング材料を調製すると、増粘の程度および速度が一層のこと著しくなる。

【0109】本発明者らは、当初、共重合体中に存在する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基が、露光時の硬化反応に関与するだけでなく、保存時の粘度増大も引き起こすのであろうと考えた。しかしながら、上記共重合体の溶液を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで観察したところ、溶液の粘度が上昇しても、(メタ)アクリロイル基の二重結合量は減少しないことが確認された。従ってラジカル重合性基は、粘度増大の原因ではなかった。

【0110】そこで、上記共重合樹脂の溶液をFT-IRスペクトル(赤外吸収スペクトル)で観察したところ、1800cm<sup>-1</sup>付近にある微小なピークが粘度の上昇に伴って消失することが確認された。この観察結果を考慮してアクリル酸無水物のFT-IRスペクトルを観察したところ、やはり同じ位置にピークが観察された。

また、アクリル酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸に(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させたところ、酸無水物が得られた。

【0111】これらの結果から、上記共重合体は酸無水物基を有していると考えられる。この酸無水物基は、少なくとも酸性官能基を有する式3のような構成単位と水酸基を有する式4のような構成単位からなる重合体に式6のようなラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて反応性基を付与した共重合体を製造する時に、イソシアネート基が脱水剤として働く結果、主に同一分子内にある酸性官能基が脱水縮合することにより副成すると推測される。また、共重合体の分子中に生じた酸無水物基は、当該樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、共重合体の他の分子鎖に含まれている水酸基と反応してエステル結合することにより、共重合体の分子同士を架橋させ、その結果、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。

【0112】このような増粘現象は、上記の共重合体をアルコールで処理することにより阻止することができる。共重合体をアルコールで処理するには、当該共重合体を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、各モノマーをMBA(酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{H})_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ )等の合成溶剤中で重合させて、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる原料重合体を合成し、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、得られた反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入しても差し支えない。

【0113】上記の共重合体の溶液中に、酸無水物基がまだ未反応のうちに有効量以上のアルコールを添加すると、当該アルコールは共重合体の主鎖にある水酸基と競争して酸無水物基を奪い合い、当該酸無水物基をエステル化すると推測される。その結果、共重合体の分子間の架橋反応を阻止し、分子量の増大と粘度の上昇を防止すると推測される。

【0114】このようなアルコール処理によって得られる共重合樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、さらに、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有していると推測される。

【0115】本発明においては、酸無水物基の一部又は全てがまだ未反応のまま硬化性重合体中に残っているうちに、アルコールと反応させる必要がある。例えば、少なくとも酸性官能基を有する式3のような構成単位と水酸基を有する式4のような構成単位からなる共重合体に式6のようなラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて共重合体を製造した直後であれば、酸無水物基は水酸基とはまだ全く反応しておらず、粘度上昇が始まっていないので、外部から添加したアルコールと反応し得る。また、共重合体の溶液を室温下にしばらく放置した後であっても、粘度上昇が進行中でまだ完全に終了していないのであれば、未反応の酸無水物基が残っているため粘度上昇はある程度は阻止することができ、有効である。

【0116】増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のものの方が取り扱いやすい。例えば、炭素数1〜20程度のものでも、N、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルピトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

【0117】また、共重合体の溶液に残留する未反応のアルコールは、必要に応じて再沈精製等の適当な手段によって除去してもよい。また、共重合体の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アル

コールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90〔 $n\text{-BuOAc}=100$ 〕であることが好ましく、30〔 $n\text{-BuOAc}=100$ 〕であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度(単位:〔 $n\text{-BuOAc}=100$ 〕)は、25℃における酢酸ノルマルブチル( $n\text{-BuOAc}$ )の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

【0118】増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、共重合体に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、共重合体の10～120重量%程度の量とする。

【0119】共重合体の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を十分に減らし、アルコール処理重合体を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30～170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。

【0120】ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

【0121】原料重合体がエポキシ基を有する場合、すなわち原料重合体の主鎖が、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、エポキシ基を有する式5のような構成単位とからなる場合には、少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中にラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を滴下する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。

【0122】この場合の触媒としてはトリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルラウリルアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルペンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。また、反応に際しては、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、2,3-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

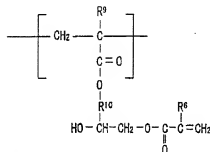
【0123】例えば、式10で表される不飽和カルボン酸は、式5で表される構成単位に含まれるエポキシ基の少なくとも一部と付加反応してエステル結合し、下記式

18aの構成単位を形成する。また、式11で表される不飽和水酸化化合物は、式5で表される構成単位に含まれるエポキシ基の少なくとも一部と付加反応してエーテル結合し、下記式18bの構成単位を形成する。

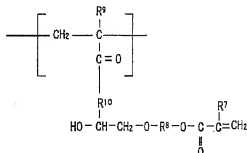
【0124】

【化94】

式18a:



式18b:



【0125】原料重合体がイソシアネート基を有する場合、すなわち原料重合体の主鎖が、少なくとも式1で表される脂肪族環状炭化水素基を有する構成単位と、酸性官能基を有する式3のような構成単位と、イソシアネート基を有する式6のような構成単位とからなる場合には、少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中にラジカル重合性基含有カルボキシル化合物又はラジカル重合性基含有水酸化化合物を滴下する事により反応を行い、ラジカル重合性基を導入することができる。

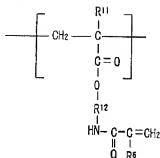
【0126】この場合の触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、2,3-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0127】例えば、式10で表される不飽和カルボン酸は、式6で表される構成単位に含まれるイソシアネート基の少なくとも一部と反応して炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記式19aの構成単位を形成する。また、式11で表される不飽和水酸化化合物は、式6で表される構成単位に含まれるイソシアネート基の少なくとも一部と付加反応してウレタン結合により結合し、下記式19bの構成単位を形成する。

【0128】

【化 9 5】

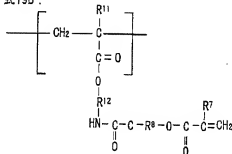
式 19a :



【0129】

【化 9 6】

式 19b :



【0130】以上のような方法で原料重合体にラジカル重合性基含有化合物を反応させることによりラジカル重合性基を有する共重合体からなる硬化性樹脂が得られる。この硬化性樹脂を、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために用いる場合には、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合でも最終的な膜厚が減る（膜減り）等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0131】硬化性樹脂の酸価は5mg KOH/g～400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g～200mg KOH/g であり、この値が好ましい。酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪いとか、基板及びカラーフィルタ樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎると現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにく

い等の問題がある。硬化性樹脂において水酸基価は、0mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲に調節できる。硬化性樹脂の主鎖にある水酸基は、必ずしも残す必要はないが、これを残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

【0132】本発明の硬化性樹脂は、露光に対する感度が高く、樹脂中のアルカリ可溶性や塗工性を適宜に調節できるので、光硬化性コーティング組成物の有効成分として好適に利用することができ、特に、カラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0133】本発明の硬化性樹脂に、多官能アクリレート系モノマーのように2官能以上のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（多官能重合性化合物）を配合し、さらに必要に応じて光重合開始剤、増感剤などを配合することによって、光硬化性コーティング材料として好適な感光性樹脂組成物が得られる。

【0134】本発明の感光性樹脂組成物には、硬化性樹脂を固形分比で、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%含有させる。硬化性樹脂の含有量が80重量%よりも多いと粘度が高くなりすぎ、その結果、流動性が低下し塗布性に悪くなる場合がある。また、硬化性樹脂の含有量が5重量%よりも少ないと、粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

【0135】上記の多官能重合性化合物としては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを示すことができる。これらの成分は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0136】上記の多官能重合性化合物は、3官能以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能重合性化合物の使用量の約30～95重量%を占めることが好ましい。

【0137】また、これらの多官能重合性化合物には、反応希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステレン、メチルステレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加することができる。

【0138】多官能重合性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物中に固形分比3～80重量%、好ましくは5～70重量%含有される。多官能重合性化合物が3重量%未満になると、形成される膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になるという不都合が生じ、また、この値が80重量%を超えると感光性樹脂組成物の安定性が低下すると共に、形成される膜の可撓性が不十分になるという不都合が生じる。さらに、現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合は必要で、最適化量の範囲から外れる場合には、パターン解像はされるがモノマー硬化速度が大きくなり、パターン周囲に対してスカムやひげを生じる。さらに上記の範囲外において、ひどい場合には部分的な剥離・剝離からくるレジスト再付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することがある。

【0139】さらに本発明の感光性樹脂組成物の中には、耐熱性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物（エポキシ樹脂）を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエポコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010（油化シェル製）など、ビスフェノールD型エポキシ樹脂としてエポコート807（油化シェル製）など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202（日本化薬製）、エポコート154（油化シェル製）など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027（日本化薬製）、エポコート180S（油化シェル製）などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

【0140】これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールDのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重

合体も有効である。

【0141】このようなエポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0～60重量%、好ましくは5～40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が40重量%を超えると、エポキシ樹脂量が多くなりすぎ、感光性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で十分な効果が現れる。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

【0142】光重合開始剤としては、紫外線、電離放射線、可視光、或いは、その他の各波長のエネルギー線によって活性化し得るラジカル重合性開始剤を使用することができる。ラジカル重合性開始剤は、例えば紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロソルフォル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、ダロキュアー（メルク社製）、アデカ1717（旭電化工業株式会社製）、2, 2'-ビス（1-オキクロロフェニル）-4, 5, 4'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール（黒金化成株式会社製）などのケトン系及びイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤は1種のみ又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収光特性を阻害しないようにするのがよい。

【0143】ラジカル重合性開始剤は、感光性樹脂組成物中に固形分比として、通常、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%含有される。ラジカル重合性開始剤の添加量が0.1重量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が20重量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピニング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまう、脱膜発生と言ふ不具合が生じる。

【0144】なお、感光性樹脂組成物を調整するにあ



つて、重合開始剤は、前記硬化性樹脂及び多官能重合性化合物からなる樹脂組成物に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用前に感光性樹脂組成物中に分散あるいは溶解することが好ましい。

【0145】光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチレン系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-H-インドール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-3, 3-H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【0146】また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4, 6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾール)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ(c)クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ(9, 9a, 1-g h)-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ(1)ベンゾピラノ(9, 9a, 1-g h)-キノリジン-10-オンなどが挙げられる。

【0147】上述の感光性樹脂組成物には、必要に応じて上記の成分以外にも、界面活性剤、シランカップリング剤等の各種の添加剤を配合することができる。

【0148】界面活性剤は、感光性樹脂組成物に対して塗布適性、乾燥後の膜平滑性を確保するために配合され、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類、メガフックF171、172、173(大日本インキ製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サー

フロンS-382、SC-101、102、103、104、105(旭硝子製)などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して2重量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは1重量部以下とする。

【0149】また、シランカップリング剤は隣接する基板や別の塗工層との密着性を改善する目的で添加され、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を例示することができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を使用することができる。エポキシシランとしては、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。さらにアミノシランとしては、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

【0150】さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いてカラーフィルターの着色層を形成する場合には、当該感光性樹脂組成物中に顔料や染料等の色材を配合する。色材としては、画素部のR、G、B等の求める色に合わせて、有機着色剤及び無機着色剤の中からカラーフィルターの加熱プロセスに耐え得る耐熱性があり、且つ、良好に分散し得る微粒子のものを選んで使用することができる。

【0151】有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体質顔料等を用いることができる。

【0152】有機顔料の具体例としては、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイ

エロー13等のイエロー系ピグメント；C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3等のレッド系ピグメント；及び、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4等のブルー系ピグメント。

【0153】また、前記無機顔料あるいは体質顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。本発明において色材は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0154】色材は、本発明の感光性樹脂組成物中に、通常、40～75重量%、好ましくは45～70重量%の割合で配合する。色材の配合割合が上記範囲を下回ると、各着色層の着色力が不十分であり、鮮明な画像の表示が困難であり、一方、上記範囲を超えると、各着色層における光透過率が不十分となるなどの不都合を生じる。

【0155】感光性樹脂組成物に色材を配合する場合には、色材を均一且つ安定して分散させるために、当該感光性樹脂組成物中に分散剤を配合してもよい。分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤（高分子分散剤）が好ましい。

【0156】すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエスチル類；3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

【0157】本発明の感光性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、イミド基含有共重合体、多官能重合性化合物、光重合開始剤等に対する溶解性の良好な溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソル系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シ

クロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。

【0158】これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_3$ ）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_2\text{COC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{H}_2$ ）又はこれらを混合したものを使用することができる。これらを用いて固形分濃度を5～50重量%に調製する。

【0159】本発明の感光性樹脂組成物を製造する方法としては、まず、各単量体を前記MBA（酢酸-3-メトキシブチル）のような合成用溶剤中で反応させて原料重合体を合成する。次に、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、硬化性樹脂（光硬化性重合体）を生成させる。なお、樹脂の透明性又は紫外線透過性が特に要求される場合には、上述したように、非ニトリル系アゾ系の又はパーオキサイド系の重合開始剤を用いて原料重合体を製造すると共にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を導入する。それから、当該硬化性樹脂を含有する反応液にアルコールを添加し、アルコール処理した硬化性樹脂を例えば30～170℃で72時間以内の期間、加熱して熟成させる。その後、反応液を他のコーティング材料と共にMBA、PGMEA、DMDGのようなコーティング溶剤に混合する。感光性樹脂組成物中の固形分濃度は通常、5～85重量%の範囲とする。

【0160】本発明の硬化性樹脂（光硬化性重合体）を他の塗工材料と混合して溶剤に溶解又は分散させると、硬化性樹脂の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、硬化性樹脂を他の材料と混合して感光性樹脂組成物を調製する場合には、硬化性樹脂をアルコール処理した後、一定時間放置又は加熱して充分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

【0161】硬化性樹脂と反応させるアルコールは、塗工液を調製するための溶剤になるべく近い沸点、又は、なるべく近い蒸発速度を有するのが好ましく、沸点と蒸発速度が両方とも近いのが特に好ましい。より具体的には、アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75℃以内、特に40℃以内、且つ/又は、アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差が90[n-BuOAc=100]以内、特に30[n-BuOAc=100]以内であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、感光性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。ペンタノールは、PGMEAやDMDGに近い沸点と蒸発速度を有しているため、硬化性樹脂をペンタノールを用いてアルコール処理し、その後、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて感光性樹脂組成物を調製するのが好ましい。ペンタノールは、MBAにも近い沸点と蒸発速度を有しているため、MBAを合成時の希釈溶剤として使用し、ペンタノールを用いてアルコール処理し、さらに、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて感光性樹脂組成物を調製するのが特に好ましい。

【0162】このようにして得られる本発明の感光性樹脂組成物は、非常に露光感度が高く、少ない露光量で、あるいは、非常に短い露光時間で硬化させることが可能である。従って、パターン形成の所用時間を短縮化し、また、露光のためのエネルギーを節約することができる。

【0163】さらに本発明の感光性樹脂組成物をガラス基板上にスピコートし、100mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で露光後、200℃で30分加熱して作成した膜厚1μmの塗膜を、ピッカース圧子を最大荷重5mNとなる条件で表面硬度を測定したときのピッカース硬度は60以上となる。

【0164】本発明においては、次のような方法によって、感光性樹脂組成物の露光感度を評価することができる。先ず、基板上に感光性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗布膜を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来さないものであれば、特に問題なく使用できる。塗布膜の厚さも特に制限はない

が、通常は、1~10μm程度の厚さとする。この塗布膜を、適切な条件で、例えば70~150℃で、1~10分間、プリベークする。プリベーク後、既知の照射強度で塗布膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

【0165】次に、プリベークした塗布膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗布膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される感光性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、感光性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗布膜を、適切な条件で、例えば180~280℃で、20~80分間、ポストベークする。ポストベーク後、塗布膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

【0166】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。  
残膜率(%) = (最終硬化後膜厚(μm) ÷ 現像前膜厚(μm)) × 100

【0167】一方、同じ感光性樹脂組成物を上記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、プリベークし、リファレンス用の塗布膜を形成する。このリファレンス用塗布膜を、当該塗布膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗布膜を現像せずに、サンプルと同じ方法でポストベークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無し」の最終膜厚とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無し最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

【0168】リファレンス残膜率(%) = (現像工程無しの最終膜厚(μm) ÷ 完全露光膜厚(μm)) × 100

このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、感光性樹脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

【0169】本発明によれば、このようにして決定される最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは35mJ/cm<sup>2</sup>であるような非常に高感度の感光性樹脂組成物を得ることが可能である。

【0170】本発明の感光性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0171】カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラ

ックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層と、当該着色層を覆うように形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは着色層上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

【0172】着色層は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されており、ブラックマトリックスは各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられている。着色層は、様々な方法で形成できるが、上記した感光性樹脂組成物を用いて顔料分散法により形成するのが好ましい。すなわち、上記した感光性樹脂組成物に着色顔料を分散させて塗工材料を調製し、透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより着色層を形成できる。着色層は、通常、1.5  $\mu$ m程度の厚さに形成する。

【0173】ブラックマトリックスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

【0174】保護膜は、上記した感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、2  $\mu$ m程度の厚さに形成する。スピンコーターを使用する場合、回転数は500～1500回転/分の範囲内で設定する。感光性樹脂組成物の塗工液は、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化されて保護膜となる。

【0175】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO)等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500 nm程度、好ましくは100～300 nm程度とすることができる。

【0176】透明電極上の柱状スペーサーも、上記した感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成できる。柱状スペーサーは、例えば、5  $\mu$ m程度の高さに形成される。スピンコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500～1500回転/分の範囲内で設定すればよい。

【0177】このようにして製造されたカラーフィルタ

の一面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。

【0178】

【実施例】(実施例1)

(1) 共重合樹脂(1')の合成

下記分量

- ・トリシクロデカニルメタクリレート(TCDMA) : 378 g
- ・ベンジルメタクリレート(BzMA) : 343 g
- ・アクリル酸(AA) : 128 g
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) : 94 g

のTCDMA、BzMA、AA、HEMAを、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 5 gと共に、650 gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000 gを入れた重合槽中に、100℃で6時間かけて滴下し、重合させ、原料重合体の溶液を得た。

【0179】次に、得られた原料重合体の溶液に、下記組成

- ・2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI) : 56 g
- ・ラウリン酸ジブチル錫 : 1 g
- ・酢酸-3-メトキシブチル : 2260 g
- ・ハイドロキノン(HQ) : 2.5 g

の混合物を一括添加した後、加熱攪拌して、アルコール処理前の共重合樹脂(1')を含有する反応液を得た。反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200  $\text{cm}^{-1}$ のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

【0180】各単量体の仕込み割合(モル%)は、次の通りである。TCDMA : BzMA : AA : HEMA : MOI = 26 : 3 : 29 : 7 : 27 : 3 : 11 : 1 : 5 : 5。

【0181】得られた反応液の固形分は23.6重量%、粘度は4.5 mPa $\cdot$ s / 25℃であった。得られた反応液をガラス板上に塗布した後、室温で一晩減圧して乾燥させ溶剤を取り除いた。得られた固体の残量は101.9 mg KOH/g、重量平均分子量は25,400であった。

【0182】諸物性は、下記方法により測定した。

【0183】a. 固形分：アルミ皿に反応液0.7～0.8 gを精秤して入れ、105℃で6～7時間熱風乾燥機で乾燥させた後、直ちに乾燥重量を精秤し、反応液重量に対する乾燥重量の割合を求めた。

【0184】b. 粘度(mPa $\cdot$ s / 25℃)：B型粘度計を用いてローターNo. 1を用い、60回転にて測定した。

【0185】c. 酸価：試料をアセトンに溶解させ、

クレゾールレッドを指示薬として1/10NのNaOHで中和滴定することにより求めた。

【0186】d. 水酸基価：乾燥させた固形分1gをアセチル化可能な酸価を中和するのに必要なKOHの重量から求めた。

【0187】e. 重量平均分子量：GPC測定条件及びカラム

カラム：Schodex GPC KF-805L (昭和電工 (株) 製)

流量：1.0 (ml/min.)

温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

【0188】(2) 共重合樹脂 (1) の調製 (アルコール処理体の調製)

共重合樹脂 (1') を含有する反応液 (固形分23.6重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液) に対して、10重量%の割合となるように1-ペンタノールを添加した後、熟成させた。1-ペンタノールを添加した反応液の一部は、90℃で11時間加熱攪拌して熟成させた。また、別の一部は、70℃で30時間加熱攪拌して熟成させた。熟成完了後に、どちらの場合も、酸無水物基 $[1783 \sim 1822 \text{ cm}^{-1}]$  /ベンゼン環 $[683 \sim 721 \text{ cm}^{-1}]$  で表される面積比が0.03以下になったことを、FT-IRスペクトルで確認した。このようにして、共重合樹脂 (1') のアルコール処理体である共重合樹脂 (1) を含有する反応液を得た。得られた反応液の固形分濃度は22.6重量%、粘度は30.6 mPa・s / 25℃だった。

【0189】(3) 感光性樹脂組成物 (1) の調製  
下記分量の各材料

- ・上記の共重合樹脂 (1) を含有する反応液 (固形分22.6重量%) : 280.0重量部
  - ・ジベンタエリスリトールペンタアクリレート : 150.0重量部
  - ・2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1 : 9.8重量部
  - ・2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール : 7.0重量部
  - ・ジエチレングリコールジメチルエーテル : 59.0重量部
  - ・酢酸-3-メトキシブチル : 7.4重量部
- を室温で攪拌・混合し、感光性樹脂組成物 (1) を得た。

【0190】(実施例2)

(1) 共重合樹脂 (2) の調製

各単量体の仕込み割合を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成を行い、共重合樹脂 (2) を得た。

・TCDMA : BzMA : AA : HEMA : MOI = 12.7 : 44.6 : 26.5 : 10.8 : 5.4

【0191】(2) 感光性樹脂組成物 (2) の調製  
また、共重合樹脂 (1) を共重合樹脂 (2) に変更した以外は実施例1と同様にして、感光性樹脂組成物 (2) を得た。

【0192】(比較例1)

(1) 共重合樹脂 (3) の調製

各単量体の仕込み割合を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成を行い、共重合樹脂 (3) を得た。

・TCDMA : BzMA : AA : HEMA : MOI = 55.0 : 11.7 : 22.5 : 10.8 : 5.4

【0193】(比較例2)

(1) 共重合樹脂 (4) の調製

各単量体の仕込み割合を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成を行い、共重合樹脂 (4) を得た。

・BzMA : AA : HEMA : MOI = 57.3 : 26.5 : 10.8 : 5.4

【0194】(2) 感光性樹脂組成物 (3) の調製

また、共重合樹脂 (1) を共重合樹脂 (4) に変更した以外は実施例1と同様にして、感光性樹脂組成物 (3) を得た。

【0195】(実施例3)

(1) ブラックマトリックスの形成

厚み1.1mmのガラス基板 (旭硝子 (株) 製AL材) 上に、下記分量

- ・黒色顔料 : 23重量部
- ・高分子分散剤 (ビッケミー・ジャパン (株) 製Disperbyk 111) : 2重量部
- ・溶剤 (ジエチレングリコールジメチルエーテル) : 75重量部

の成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。

【0196】次に、下記分量

- ・上記の黒色顔料分散液 : 61重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物 (1) : 20重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル : 30重量部

の成分を十分に混合して、遮光層用組成物を得た。

【0197】そして、厚み1.1mmのガラス基板 (旭硝子 (株) 製AL材) 上に上記遮光層用組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。当該遮光層を、超高压水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0.05%水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0198】(2) 着色層の形成

上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、下記組成の赤色感光性樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布（塗布厚み1.5  $\mu\text{m}$ ）し、その後、70℃のオーブン中で30分間乾燥した。

【0199】次いで、赤色感光性樹脂組成物の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレーフパターンを形成した。

【0200】次に、下記組成の緑色感光性樹脂組成物を用いて、赤色のレーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレーフパターンを形成した。

【0201】さらに、下記組成の青色感光性樹脂組成物を用いて、赤色のレーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレーフパターンを形成し、赤（R）、緑（G）、青（B）の3色からなる着色層を作成した。

【0202】a. 赤色感光性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントレッド177：10重量部
- ・ポリスルホン型高分子分散剤：3重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル：82重量部
- b. 緑色感光性樹脂組成物の組成
- ・C. I. ピグメントグリーン36：10重量部
- ・ポリスルホン型高分子分散剤：3重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル：82重量部
- c. 青色感光性樹脂組成物の組成
- ・C. I. ピグメントブルー：10重量部
- ・ポリスルホン型高分子分散剤：3重量部
- ・実施例1の感光性樹脂組成物（1）：5重量部
- ・酢酸-3-メトキシベンジル：82重量部

【0203】（保護膜の形成）感光性樹脂組成物（1）の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0204】（スペーサーの形成）感光性樹脂組成物（1）の塗布膜から100  $\mu\text{m}$ の距離に、所定の形状、

大きさ、及び、間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0205】（実施例4）実施例3で得たカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度200℃でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネトロンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、さらに透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

【0206】次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150℃で0.3 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

【0207】（アルカリ可溶性の評価）実施例1で得られた共重合樹脂（1）を含有する反応液、すなわちアルコール処理後の反応液（固形分：約2.6 wt%、溶剤：酢酸-3-メトキシベンジル）をテトラヒドロフランで希釈し、その希釈液をイソプロピルアルコール、ヘキサン又は両者の混合溶剤（イソプロピルアルコール：ヘキサン（重量比）=100：0～0：100）中に滴下し、析出した固体を回収し、さらに析出した固体を再び酢酸-3-メトキシベンジルで溶解し、テトラヒドロフランで希釈し、得られた希釈液を前回と同じく又は異なる比率のイソプロピルアルコール及び/又はヘキサンの単独又は混合溶剤中に滴下し、析出した固体を回収する。このような、再沈工程を3回繰り返すことにより、共重合体の精製を行う。次に精製した共重合体5 gを0.5% KOH水溶液100 mL中に添加し、1時間攪拌した後の共重合樹脂の溶解性を目視により評価した。同じようにして、実施例2で得られた共重合樹脂（2）を含有する溶液のアルカリ溶解性を評価した。評価結果を第1表に示す。

【0208】（透明性の評価）実施例1で得られた共重合樹脂（1）を含有する反応液に酢酸-3-メトキシベンジルを加えて希釈し、樹脂固形分として20 wt%溶液を調製し、1 cm画の石英セルに入れ、400 nmの光線透過率を測定した。同じようにして、実施例2で得られた共重合樹脂（2）を含有する溶液の光線透過率を測定した。測定結果を第1表に示す。

【0209】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
酸価(mgKOH/g)	101.9	88.4	85.4
Mw	25400	28100	23800
アルカリ溶解性	○	○	×
透過率(%) 400nm	75	73	80

【0210】(保存性の評価) 実施例1で得られたアルコール未処理の高感度樹脂(1')を含有する反応液、及び、アルコール処理した高感度樹脂(1)を含有する反応液を、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、各反応液の調製直後に行ったのと同様にB型粘度計を用いて測定した。

【0211】また、実施例2で得られたアルコール未処理の高感度樹脂組成物(2')、及び、アルコール処理\*

\*した感光性樹脂組成物(2)を、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、同様にB型粘度計を用いて測定した。調製直後の粘度に対する保存期間終了後の粘度の比を第2表に示す。

【0212】

【表2】

第2表

		保存性(粘度)			
		アルコール処理		未処理	
		室温保存 (2週間)	加熱保存 (70℃, 1.5日)	室温保存 (2週間)	加熱保存 (70℃, 1.5日)
実施例1	共重合樹脂(1)	1.009倍	1.030倍	1.190倍	1.630倍
実施例2	共重合樹脂(2)	1.010倍	1.040倍	1.210倍	1.690倍

【0213】(感度の評価) 10cm面のガラス基板上に、実施例1で得られた感光性樹脂組成物(1)をスピナー(MIKASA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2 $\mu$ mの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、塗布膜から100 $\mu$ mの距離にフォトマスクを配置して2.0kWの超高压水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン製、形式MA1200)によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、25、35、50、100mJ/cm<sup>2</sup>の強度(405nm照度換算)で紫外線を照射した。

【0214】紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約1mm×3mmの矩形状に塗布膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置(日本アネルブ(株)製、Dektak 1600)により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

【0215】次いで、塗布膜の露光部に0.05wt%の水酸化カリウム水溶液をスピン現像機(Appplied Process Technology, INK, MODEL: 915)にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオ

ープン(忍足研究所(株)製、SCOV-250 Hy-S $\phi$ )により、200℃で30分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

【0216】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。

【0217】残膜率(%) = (最終硬化後膜厚( $\mu$ m)) ÷ 現像前膜厚( $\mu$ m)) × 100

【0218】一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。まず、塗布膜の全面に100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、感光性樹脂組成物(1)の完全露光膜厚を測定した。次に、100mJ/cm<sup>2</sup>露光した塗布膜を現像はせず、に、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの場合の最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの場合の最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

【0219】リファレンス残膜率(%) = (現像工程無しの場合の最終膜厚( $\mu$ m)) ÷ 完全露光膜厚( $\mu$ m)) × 100

【0220】このようにして算出された残膜率が顕著範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小

さい露光量を、感光性樹脂組成物(1)の最低露光量と決定した。

【0221】さらに、上述したのと同じ方法により、感光性樹脂組成物(2)の塗布膜を形成し、現像前膜厚、最終硬化後膜厚、完全露光膜厚、及び現像工程無しの最終膜厚を測定し、感光性樹脂組成物(2)の最低露光量を決定した。

【0222】このようにして、各感光性樹脂組成物(1)及び(2)について最低露光量を決定した。結果を第3表に示す。

【0223】(硬度的評価)実施例1で得られた感光性\*

第3表

		最低硬化露光量(mJ)	ビッカース硬度
実施例 1	感光性樹脂組成物1	100	60
実施例 2	感光性樹脂組成物2	100	62
比較例 2	感光性樹脂組成物3	100	43

【0225】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、耐熱性や強度に貢献する脂肪族環状炭化水素基や、アルカリ可溶性基、及び、硬化性に寄与する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量の制御可能な新規な共重合樹脂を提供するものである。

【0226】この硬化性樹脂は、非常に感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができ、硬化膜の硬度も非常に高く、また、耐熱性や強度にも優れている。従って、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適した硬化性樹脂である。この硬化性樹脂を、重合性のモノマーと混合することによって、特にカラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適した感光性樹脂組成物が得られる。

【0227】また、本発明の硬化性樹脂は、必要に応じてアルコール処理が行われている。このようなアルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こさなく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

【0228】さらに、本発明の共重合樹脂を製造する際に、非トリル系アゾ系又はパーオキサイド系の重合開始剤を用いて原料重合体を調製することにより、透明性の非常に優れた硬化性樹脂が得られる。また、透明性が高い場合には、共重合樹脂の塗膜の内部に光が十分に到達するので、感度の向上にも貢献する。

【0229】従って、本発明の共重合樹脂を主成分とす

\* 樹脂組成物(1)をガラス基板上にスピコートし、100mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で露光後、200℃で30分加熱し作成した膜厚1μmの塗膜を、ビッカース圧子を最大荷重5mNとなる条件で表面硬度をビッカース硬度として測定した。同じようにして、実施例2で得られた感光性樹脂組成物(2)の硬化膜の硬度を測定した。測定結果を第3表に示す。

【0224】

【表3】

る光硬化性の樹脂組成物は、感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は、粘度上昇が起き難いので、保存性が高く、また、塗工ムラのない皮膜及びパターンが得られる。さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、高い透明性が求められる場合にも使用できる。

【0230】そして、本発明の感光性樹脂組成物は、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するためのコーティング材料として適している。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた塗工性により均一で寸法安定性に優れた着色層、保護膜、及び柱状スペーサーを形成することができ、しかも、着色層及び保護膜にとって必要な透明性の要求を満たすこともできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1…カラーフィルター
- 2…電極基板
- 3…開隙部
- 4…シール材
- 5…透明基板
- 6…ブラックマトリックス層
- 7 (7R、7G、7B) …着色層
- 8…保護膜
- 9…透明電極膜
- 10…配向膜



- 1 1 …バール  
1 2 …柱状スパーサー

【手続補正 2】

【補正対象書類名】図面

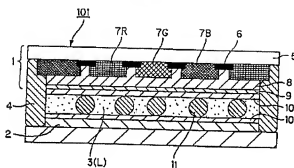
\* 【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

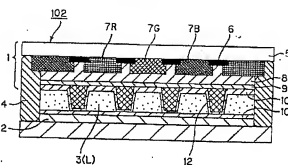
【補正内容】

\*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 中村 和彦  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AA13 AA18 AB13  
AC01 AD01 BC13 BC83 BC84  
BC86 FA17  
2H048 BA48 BB02 BB37 BB44  
4J100 AB02S AB03S AJ02Q AL03S  
AL04S AL08P AL08R AL08S  
AL09R AL10R BA02P BA42R  
BC08S BC23S BC27P BC28P  
BC43S CA05 DA22 FA03  
HA11 HA62 HC27 HC29 HC39  
HC51 HE05 HE14 HE41 JA38